

나노버블 기술 적용 이산화탄소 용해 배합수 제조 개발 동향



여우석

- 2018. 경남대학교 토목공학과 학사
- 2020. 경남대학교 사회기반시스템공학과 석사
- 2020-현재. 신한대학교 건설환경시스템공학과 박사과정



강찬술

- 2017. 충남대학교 유기소재·섬유시스템공학과 박사
- 2017-2018. 한국화학연구원 선임연구원
- 2019-현재. 신한대학교 섬유소재공학과/첨단소재공학과 부교수(학과장)



김종규

- 2012. 런던대학교(UCL) 토목환경공학전공 박사
- 2013-2014. 런던대학교 (UCL) 연구교수
- 2015-2020. 경남대학교 토목공학과 교수
- 2020-현재. 신한대학교 에너지공학과 교수

1. 서론

1.1. 연구배경

이산화탄소(carbon dioxide, CO₂)는 과거부터 현재까지, 그리고 앞으로도 지구의 온실 역할을 수행할 물질이다. 하지만 최근 급격한 인구 증가 및 산업 발전으로 인해 이산화탄소 배출량이 급증함에 따라 지구온난화 현상을 발생시켜 빙하 감소로 인한 해수면 상승, 폭우, 가뭄 등의 기후변화를 야기한다. 특히 건설·산업·환경·에너지와 같은 여러 분야에서 이산화탄소가 배출되고 있고 이 중에서 건설 분야에서 배출되는 이산화탄소량은 전체 배출량의 약 20% 정도로 비율이 높다. 따라서 현 정부가 추진하고 있는 탄소 중립 실현을 위해서는 이산화탄소 배출량 저감(net-zero)이 반드시 이루어져야 하며, 특히 최근 건설 분야에서는 이산화탄소 배출량 저감을 위해 콘크리트 배합이나 양생 과정에서 챔버 내 이산화탄소 가스를 인입하여 탄산화 반응을 거쳐 콘크리트 내부에 고정하는 연구들이 주를 이루고 있다.

여기에서 탄산화 반응(carbonation)이란 식 (1), (2)와 같이 콘크리트 내 수산화칼슘(Ca(OH)₂)이 대기 중의 이산화탄소(CO₂)와 반응하여 탄산칼슘(CaCO₃)을 생성하며, 알칼리성을 상실하게 되는 것을 의미한다.



이와 같이 콘크리트는 자연스럽게 이산화탄소를 받아들이는 메커니즘을 갖고 있어 콘크리트에 이산화탄소를 반응시켜 탄산칼슘이라는 반응경화 물질을 생성해 콘크리트의 수화물로 존재하여 콘크리트화 되어지고 이 물질은 콘크리트 매트릭스의 내부 공극을 채워 조직을 치밀하게 만들어 준다.

최근에는 이러한 탄산화 반응을 이용하여 콘크리트 내부에 강제로 인입하여 이산화탄소를 영구히 고정시켜 발생된 이산화탄소를 저감시키는 연구들이 활발하게 진행되고 있다. 현재 전 세계적으로 배출되는 이산화탄소의 약 5%가 시멘트 산업에서 발생되고 있으며, 국내의 경우 시멘트 생산에서 발생하는 이산화탄소가 약 10%를 차지하고 있는 실정이다. 시멘트 산업에서 발생하는 이산화탄소를 저감하기 위하여 시멘트 대체제인 플라이애쉬, 고로슬래그, 바텀애쉬 등과 같은 산업 부산물을 활용하고 있으나, 이는 시멘트 사용량을 감소시켜 이산화탄소 배출량을 상대적으로 감축시키는 방안으로 직접적으로 시멘트 산업에서 발생된 이산화탄소를 저감하기에는 어려움이 따른다[2]. 국내외에서는 기존 방법의 한계점을 극복하여 발생된 이산화탄소를 저감하고자 이산화탄소를 포집하여 콘크리트 양생 시 주입, 콘크리트 제조 공정에서 주입, 배합수에 이산화탄소 주입시켜 콘크리트 내부에 주입하는 연구들이 진행되고 있다.

최근에는 배합수에 이산화탄소를 용해시켜 배합수 내에 용해되어 있는 이산화탄소가 시멘트와 수화반응 중 탄산화 반응을 거쳐 콘크리트 내부에 고정시키는 기술이 연구되고 있다. 현재 배합수 내에 이산화탄소를 용해시키고자 지하수, 수돗물과 같은 일반수가 사용되고 있다. 이론적으로는 압력이 주어졌을 경우 일반수에 이산화탄소가 1,500 mg/L 용해가 가능하나, 쉽게 대기 중으로 방출되고 있어 이산화탄소가 용해된 배합수로 사용하기에는 어려움이 있는 상황이다. 본 연구에서는 이러한 기존 기술의 한계점을 극복하기 위하여 나노버블수를 활용하여 수중에 이산화탄소 용해 농도가 증가된 콘크리트 배합수를 제조하고자 한다.

1.2. 나노버블 기술

1.2.1. 나노버블 정의

일반적으로 버블은 Figure 1과 같이 크기에 따라 분류되며 1 μm 이상의 직경을 가지는 버블은 일반적인 버블이라고 불리우며, 1 μm 이하의 버블들은 버블 크기에 따라 마이크로 버블(micro bubbles)과 나노버블(nano bubble, NBS)로 구분되어 진다[3]. 나노버블은 버블의 크기가 매우 작아 수중에서

체류하는 시간이 긴 특징을 지니고 있다. 일반적인 버블은 생성 직후 수면으로 부상하여 소멸되고, 마이크로 버블은 생성 후 3~5분 사이에 수면으로 상승하여 소멸하게 된다. 그러나 나노버블은 음(-)으로 대전된 표면전하(Zeta-Potential)로 각각의 독립 상태를 유지하기 때문에 수면 위로 부상하는 브라운 속도와 비슷해 수중에서 장시간 체류가 가능해지게 된다[4].

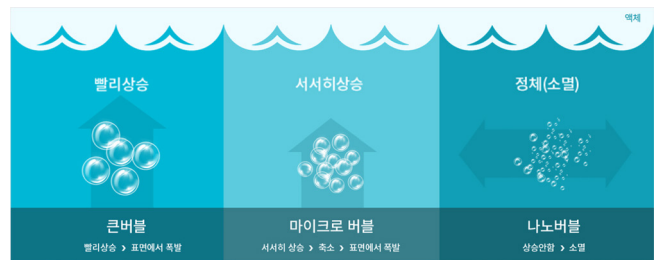


Figure 1. 버블 크기에 따른 분류 및 특성.

1.2.2. 나노버블에 의한 이산화탄소 용해 메커니즘

나노버블은 수면 위로 부상하여 소멸하는 일반버블과 달리 나노사이즈의 직경으로 구성되어 있어 독립적인 형태로 2개월 이상 수중에서 형태를 유지할 수 있는 특징을 지니고 있다. 일반적인 버블이 존재하는 일반수에 이산화탄소를 주입할 경우 버블과 함께 이산화탄소가 수면 위로 배출되어 많은 양의 이산화탄소를 용해시키기에는 어려움이 있으며, 오랫동안 용해가 어렵다. 그러나 나노버블이 생성되어 있는 나노버블수에 이산화탄소를 주입할 경우 Figure 2와 같이 나노버블들이 결합하지 않고 독립적으로 수중에 존재하고 있어 나노버블에 의해 물리적으로 용해가 가능할 것으로 판단된다[5].

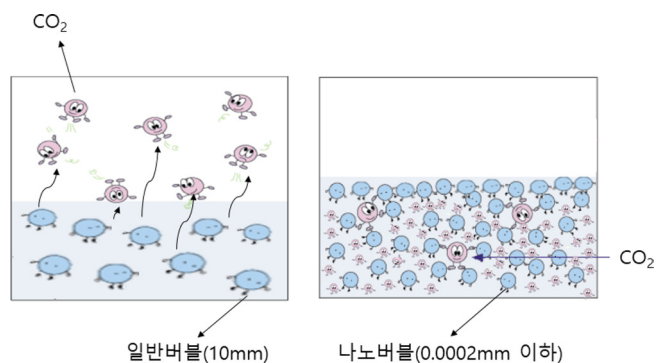


Figure 2. 나노버블에 의한 이산화탄소 용해 메커니즘.

1.3. 나노버블 기반 수중 이산화탄소 용해 관련 연구 동향

1.3.1. 국내 기술개발 동향

현재 국내에서는 수중에 이산화탄소를 용해시키기 위한 기술 개발이 초입단계에 있는 상황이다. 현재 해수에 이산화탄소를 주입하여 탄산칼슘 결정체를 생성시키는 연구가 주를 이루고 있으며, 나노버블을 활용한 용해 농도 향상 연구는 미비한 상황이다.

1.3.2. 해외 기술개발 동향

해외에서는 수중 이산화탄소 용해 농도를 증진시키기 위하여 마이크로 버블 또는 나노버블을 활용하는 연구 개발이 진행 중이다. 일반적으로 일반수(수돗물)에 이산화탄소를 용해시킬 경우 압력을 가했을 경우 이론적으로 최대 1,500 mg/L까지 이산화탄소 용해가 가능하나 사용할 즉시 이산화탄소가 대기 중으로 쉽게 재방출되는 한계점을 지니고 있다. 이러한 한계점을 극복하고자 마이크로-나노버블을 활용하여 수중에 이산화탄소를 용해시키고자 하는 연구가 진행되고 있다. 그러나 마이크로-나노버블은 대부분 마이크로 버블로 구성되어 있어 수중에 이산화탄소를 거의 용해시키지 못하는 결과를 얻었다[6]. Figure 3과 같이 수중 이산화탄소의 농도가 최대 8 mg/L로 거의 저장되지 않은 것으로 볼 수 있다.

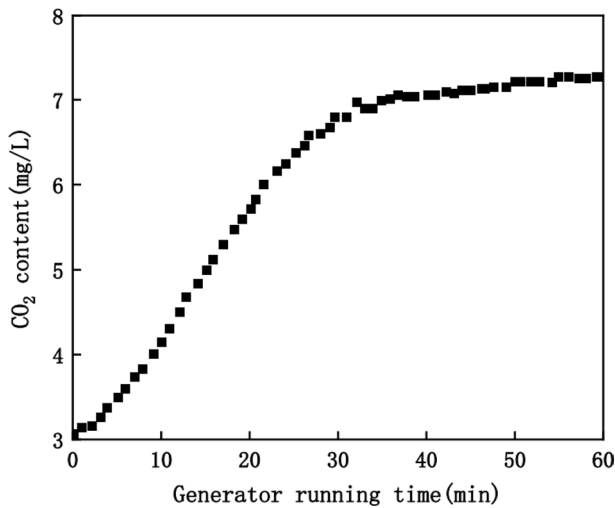


Figure 3. 마이크로 버블을 활용한 수중 이산화탄소 용해 농도 측정 결과.

그러나 마이크로 버블에 의해 수중에 이산화탄소를 용해시킬 경우 Figure 4와 같이 장기간 이산화탄소를 용해가 가능할 것으로 볼 수 있다. 일반수의 경우 이산화탄소가 빠른 시간에 재방출되지만 마이크로 버블로 수중에 이산화탄소를 용해시

킨 경우 이산화탄소가 장기간(48H) 재방출이 일어나지 않은 것을 알 수 있으며, 이를 통해 마이크로 또는 나노버블을 사용하게 된다면 수중에 장기 이산화탄소 용해가 가능할 것으로 판단된다.

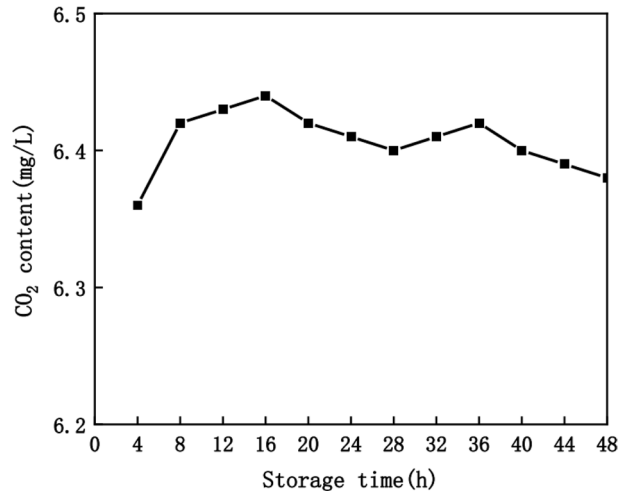


Figure 4. 시간 흐름에 따른 수중 이산화탄소 용해 농도 변화.

또 다른 연구에서는 나노버블을 활용하여 수중에 이산화탄소를 용해시키고자 하였으며, 특수용기(beer keg)를 활용하여 400 kPa의 압력을 가해 이산화탄소를 용해시키고자 하였다[5]. Figure 5와 같이 압력이 증가할수록 수중 이산화탄소 용해 농도는 증가하였으며, 400 kPa의 압력을 가했을 경우 2,000 mg/L 농도 이상의 이산화탄소가 용해된 것을 확인하였다.

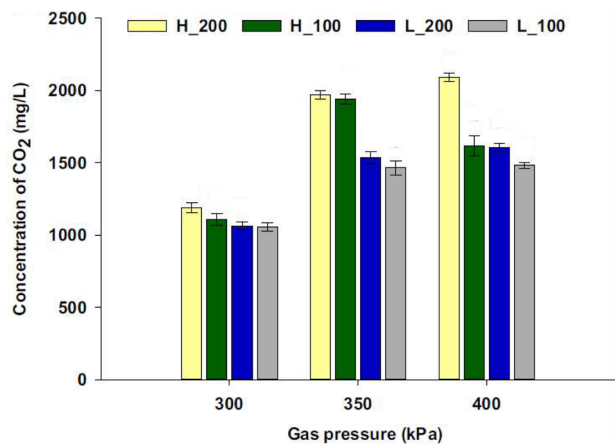


Figure 5. 압력에 따른 수중 이산화탄소 용해 농도 측정 결과.

그러나 압력에 의해 이산화탄소가 용해된 나노버블수에 이산화탄소 가스를 지속적으로 공급하였음에도 불구하고 Figure 6과 같이 시간이 지날수록 이산화탄소 농도가 1,700 mg/L 이하로 감소한 결과를 얻었다.

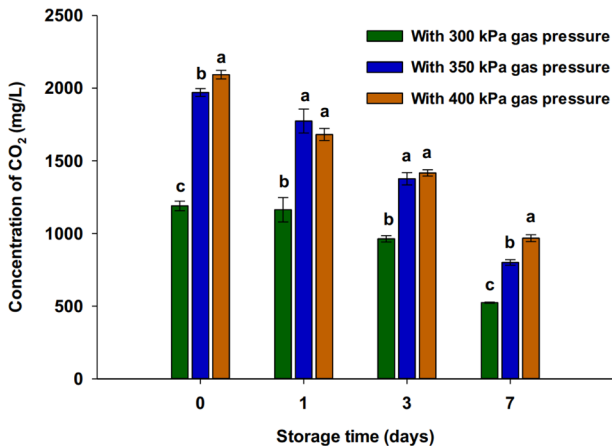


Figure 6. 시간 흐름에 따른 수중 이산화탄소 용해 농도 변화 분석 결과.

다른 연구에서도 나노버블수를 제조하여 수중에 이산화탄소를 용해시키는 연구를 진행한 사례가 있으나, 정확한 이산화탄소 용해 농도 값에 대한 신뢰성이 부족하였으며, pH 값으로만 용해 여부를 판단하였기 때문에 정확한 농도에 대한 신뢰성은 부족한 상황이다[7]. 특히, 나노버블 생성 개수가 적거나, 크기가 나노 사이즈가 아닌 마이크로 이상의 사이즈로 수중에 이산화탄소 용해를 시키기에는 한계점을 보인다는 연구 기술이 보고된 바 있다.

2. 본 론

2.1. 연구방법

2.1.1. 실험 재료 및 장비

(1) 이산화탄소 bombe

나노버블 기술을 적용하여 수중 이산화탄소 용해 실험을 진행하기 위한 이산화탄소는 Figure 7의 이산화탄소 bombe(CO₂ gas cylinder, 99.5%, (주)제이씨 가스)를 사용하였으며, 일정하게 이산화탄소의 유량 및 압력을 조절하고자 레귤레이터를 bombe에 설치하였다.

(2) 수중 이산화탄소 측정기

본 연구에서 수중에 용해된 이산화탄소를 측정하기 위해



Figure 7. 이산화탄소 bombe(좌), 레귤레이터(우).

Figure 8의 수중 이산화탄소 측정기(CGP-31, TOADKK, Japan)를 사용하였다. 수중에 용해된 이산화탄소 측정이 가능하며, 측정 범위는 0~1,490mg/L이다.

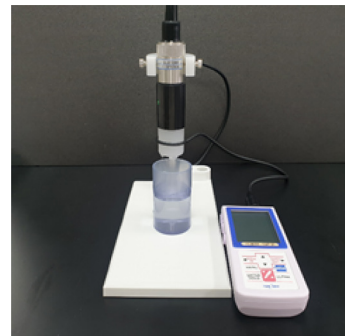


Figure 8. 수중 이산화탄소 측정기.

(3) pH 미터기

이산화탄소 용해 농도에 따른 수중 pH를 측정하기 위해 Figure 9의 pH 미터기(Portable pH meter, HANNA, Instruments, ROMANIA)를 사용하였다.



Figure 9. pH 미터기.

(4) 나노버블 발생 장치

수중에 나노버블을 생성시키고자 신한대학교에서 개발한 Figure 10의 나노버블 발생 장치를 사용하였다. 본 연구에서 사용된 나노버블 발생 장치는 반복 순환 시스템을 통해 버블의 크기 및 개수를 극대화하였으며, 이중 코일형 노즐을 통해 버블의 생성 시간 감축 및 유지력을 크게 향상이 가능하도록 하였다. 본 연구에서는 나노버블 발생 장치를 기반으로 구축한 수중 이산화탄소 용해 콘크리트 배합수 제조 시스템을 Figure 10에 자세히 나타내었다. (a)는 수중 이산화탄소 용해 콘크리트 배합수 제조 공정 모식도이며, (b)는 실제 공정의 모습이다. bombe에 저장된 이산화탄소를 나노버블 발생 장치 내부에 가스를 주입하여 이산화탄소가 용해된 콘크리트 배합수를 제조하고자 하였다.

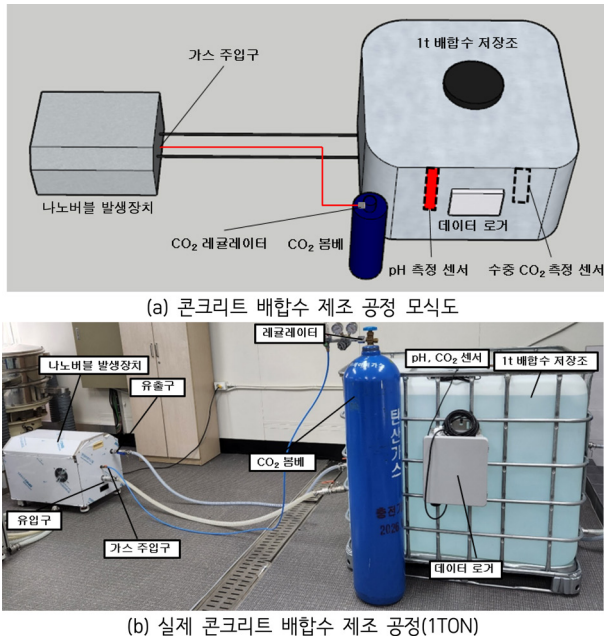


Figure 10. 나노버블수 제조 공정 설계.

2.1.2. 나노버블 분석

본 연구에서는 나노버블 발생 장치를 5시간 동안 가동하여 1 톤의 나노버블수를 제조하였다. 나노버블 생성 유무, 크기, 개수, 분포도 등 나노버블의 특성을 확인하기 위해 암실 조건에서 레이저를 투과하여 레이저 산란 현상을 확인하였다. 제조된 나노버블의 크기분포도 및 농도를 분석하고자 Nano Sigt(Malvern Panalytical, U.K) 분석기기를 통해 나노입자 추적 분석(Nanoparticle Tracking Analysis, 이하 NTA)을 실시하

였다. Figure 11은 나노버블의 특성을 분석하기 위한 나노입자 추적 분석 방법의 메커니즘을 자세히 나타내었다.

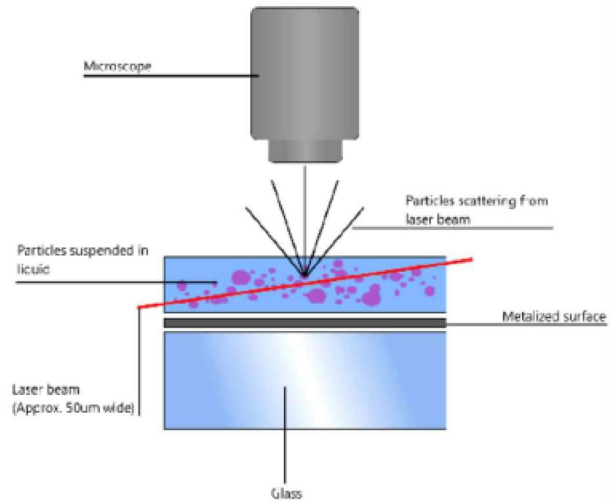


Figure 11. 수중 나노입자 분석 메커니즘 및 모식도(Kim, 2019).

나노 입자 추적 분석은 액체 상태에 포함되어 있는 10~2000 nm 크기의 분포를 얻기 위해 광산란과 액체 내의 브라운 운동 특성(Brownian motion)을 활용하여 나노 입자 추적이 가능하며, NanoSight 분석기기는 고해상도의 나노 입자 크기 및 분포도 측정이 가능함에 따라 본 연구에서 생성된 나노버블 특성 분석을 진행하였다.

2.1.3. 1 톤 규모의 나노버블 내 이산화탄소 용해 실험

대용량의 이산화탄소가 용해된 콘크리트 배합수를 제조하기 위해 Figure 10의 나노버블 CO₂ 용해 콘크리트 배합수 제조 장치를 통해 1 톤 규모의 나노버블 내 이산화탄소 용해 실험을 진행하였다. 대용량(1 톤)의 나노버블수 내 이산화탄소 주입 시 실험실 규모(2 L)의 결과와 비교하여 나노버블수 내 이산화탄소가 수중에 적절하게 용해되는지 확인하였다. 배합수 저장조에 1 톤의 일반수를 채운 뒤 이산화탄소 유량을 2 L/min으로 설정하여 5시간 동안 주입하였으며, 실험 조건을 Table 1에 나타내었다.

Table 1. 나노버블 내 이산화탄소 용해 실험 조건

원수 (L)	이산화탄소 유량 (L/min)	수온 (°C)	주입 시간 (H)
1,000	2	23	5

이산화탄소가 용해된 나노버블수의 pH 및 이산화탄소 농도는 배합수 저장조 내 설치된 pH 측정 센서 및 수중 이산화탄소 측정 센서로 측정하였다. 시간 흐름에 따른 수중 이산화탄소 재방출 정도를 분석하고자 이산화탄소가 용해된 나노버블 콘크리트 배합수의 이산화탄소 농도를 하루 간격으로 측정하였다. 대조군으로는 탄산수를 선정하였으며, 나노버블수와 동일한 조건으로 이산화탄소를 측정하여 원수에 따른 이산화탄소 재방출 정도를 분석하고자 하였다.

3. 결 론

3.1. 나노버블의 특성 분석 결과

나노버블 생성 유무를 간이로 확인하기 위해 제조한 나노버블수 및 일반수에 레이저를 투과시켜 레이저 산란 현상을 확인하였다(Figure 12). 나노버블수에 레이저를 투과할 경우 나노버블에 의해 레이저가 산란되는 것을 확인 가능하다. 나노버블이 존재하지 않을 경우 레이저의 선이 거의 보이지 않으며, 그 개체수가 많을수록 선의 강도가 진해지는 경향이 있다. 이를 통해 실험실 규모에서 나노버블 생성 유무를 빠르게 판단하고자 하였다. Figure 12(a)의 일반수에서는 나노버블이 생성되지 않아 레이저의 선이 거의 보이지 않았으며, 나노버블수에 레이저를 투과시킬 경우 수중에 생성된 나노버블에 의해 선명한 선과 함께 버블들이 보이는 것으로 확인되었다. 레이저 산란 현상을 통해 본 연구에서 제조한 나노버블수 내 다량의 나노버블이 생성된 것으로 판단된다.

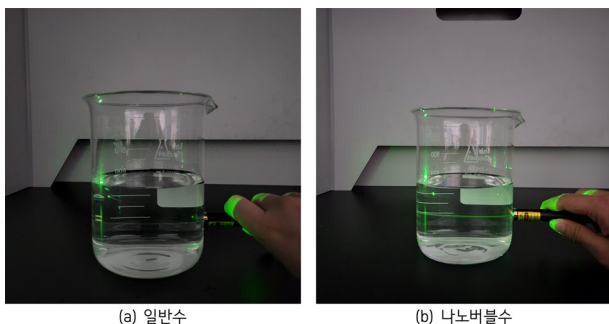


Figure 12. 일반수와 나노버블수의 레이저 투과 비교.

Figure 13은 수중에 존재하고 있는 나노버블의 농도와 크기를 측정하기 위한 입자 분포도 및 나노버블 분석 결과를 자세히 나타내었다. Figure 13에서 보이는 바와 같이

대부분의 나노버블(D90)은 200 nm 이하이며, 평균적으로 (D50) 100 nm 전후로 분포되어 있음을 알 수 있다. 나노버블의 농도는 $1.25 \times 10^8 \pm 6.62 \times 10^6$ particles/mL로 나타났으며, 이는 1 mL 당 약 1억 2천만 개 이상의 나노버블이 존재하고 있음을 나타낸다. 이에 따라 본 연구에서 나노버블 발생 장치를 통해 수중에 크기가 매우 작고 많은 양의 나노버블이 생성됨에 따라 성공적으로 나노버블수가 제조되었다고 판단된다.

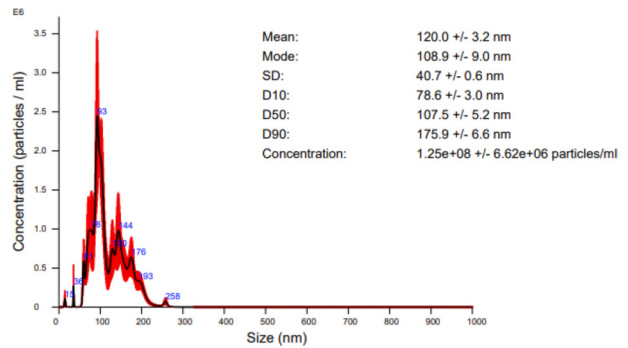


Figure 13. 나노버블 분석 결과.

3.2. 1 톤 규모의 나노버블수 내 이산화탄소 용해 실험

1 톤 규모의 이산화탄소 용해 실험을 실시하였다. 규모가 2 L에서 1 톤으로 확대됨에 따라 이산화탄소 용해 농도의 변화를 분석하고자 하였으며, 이산화탄소가 용해된 콘크리트 배합수를 제조하고자 1 톤 규모의 나노버블수 내 이산화탄소 용해 실험을 진행하였다. 실시간 용해 이산화탄소 농도와 pH는 센서를 통해 측정하였으며, 데이터 로거를 통해 모니터링을 실시하였다. 이산화탄소 주입에 따른 나노버블수 내 이산화탄소 용해 농도 및 pH 변화 결과를 Figure 14에 그래프를 통해 나타내었으며, 정확한 결과를 Table 2에 자세히 정리하였다. 이산화탄소 농도가 높아질수록 pH가 감소하는 것을 확인할 수 있는데, 이는 식 3에 나타난 바와 같이 이산화탄소가 수중에 용해되어 탄산이온으로 변하게 되고 이때 수소이온(H⁺)이 발생되어 원수의 pH가 낮아지는 것으로 판단된다. pH가 5 이하가 됨에 따라 용해된 이산화탄소는 이산화탄소의 형태로 존재하고 있어 나노버블에 의해 물리적으로 용해가 된 것이라고 판단된다.

1 톤의 나노버블수 내 이산화탄소 용해 실험 결과, 수중 이산화탄소 농도는 시간 흐름에 따라 점점 증가하였으며, 최종

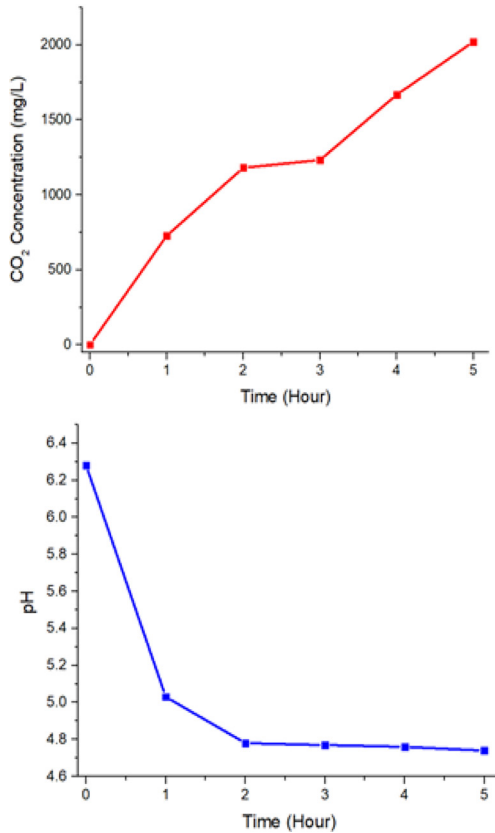


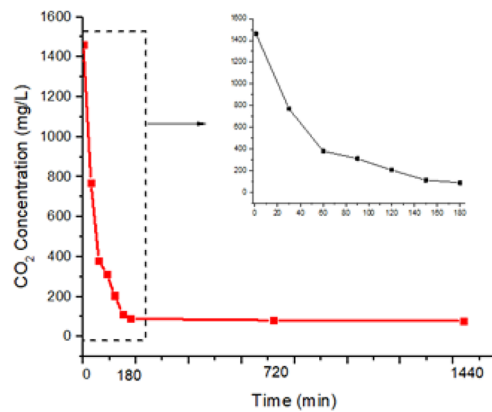
Figure 14. 1 톤의 나노버블수 내 이산화탄소 용해 농도 및 pH 변화 그래프.

Table 2. 시간별 1 톤의 나노버블수 내 이산화탄소 용해 농도 측정 결과

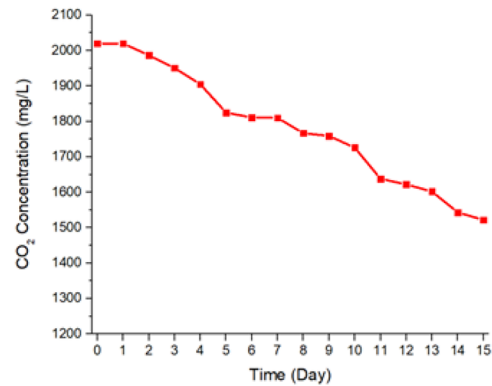
시간 (H)	이산화탄소 농도 (mg/L)	pH	수온 (°C)
0	0,632~0	6,28	23
1	727	5,06	23
2	1,181	4,78	24
3	1,232	4,77	25
4	1,668	4,76	25
5	2,020	4,74	25

적으로 2,020 mg/L의 이산화탄소가 수중에 용해되었다. pH 또한 나노버블수 내 이산화탄소 농도가 높아질수록 낮아지는 것으로 확인되었으며, 5시간 이후 pH는 4.74였으며, 이산화탄소는 나노버블 사이에 생긴 공간에 이산화탄소가 입자 형태로 저장된 것으로 판단된다. 1 톤의 나노버블 내 이산화탄소 농도는 2 L의 나노버블수 내 이산화탄소 농도와 거의 동일하게 측

정되었으며, 이에 따라 규모가 확대됨에 따라 이산화탄소 용해 농도는 크게 차이가 나지 않았다. 이를 통해 1 톤의 이산화탄소가 용해된 나노버블수 제조가 가능함에 따라 대량의 이산화탄소가 용해된 콘크리트 배합수 제조가 가능할 것으로 판단된다. 시간 흐름에 따른 탄산수와 나노버블수에 용해된 이산화탄소의 재방출 정도를 분석하였으며, 시간에 따른 탄산수 및 이산화탄소가 용해된 나노버블수의 이산화탄소 농도 분석 결과를 Figure 15의 그래프를 통해 자세히 나타내었다.



(a) 시간에 따른 탄산수 이산화탄소 농도 변화



(b) 시간에 따른 나노버블수 이산화탄소 농도 변화

Figure 15. 탄산수 및 나노버블수의 시간 흐름에 따른 농도 변화.

탄산수의 경우 감압 후 3시간이 경과되었을 때 대부분의 이산화탄소가 대기 중으로 재방출된 것을 확인하였으며, 24시간 이내 탄산수의 이산화탄소 농도는 75% 이상 감소한 것을 확인할 수 있었다. 탄산수의 경우 압력을 가하여 강제로 이산화탄소를 용해시켰기 때문에 대기압과 평형 상태가 될 경우 이산화탄소가 급격하게 대기 중으로 방출되는 것으로 판단된

다. 이산화탄소가 용해된 나노버블수의 이산화탄소 농도는 3일 동안 1,900 mg/L 이상의 농도를 유지하였으며, 15일 이후 1,509 mg/L의 이산화탄소 용해 농도를 유지함에 따라 2주가 지난 후에도 초기 농도 대비 75% 수준을 유지하는 것으로 판단된다. 나노버블수는 수중에 잔존하는 나노버블의 뛰어난 안정성과 높은 유지력의 특성으로 인해 수중의 이산화탄소가 물리적으로 고정되어 대기 중으로 방출되지 않고 유지되는 것으로 판단된다. 기존의 연구에서는 압력(400 KPa)을 가한 상태에서 이산화탄소를 지속적으로 공급하였음에도 불구하고 이산화탄소가 하루 뒤 1,700 mg/L 이하로 감소되었다. 그러나 본 연구에서는 압력을 가하지 않고도 2,000 mg/L 이상의 이산화탄소를 수중에 용해되었으며, 시간이 지나도 나노버블에 의해 수중에 오래동안 용해가 가능함에 따라 기존 기술의 한계점을 극복한 기술이 개발된 것으로 판단된다.

4. 활용방안 및 기대효과

본 연구에서는 나노버블 기술 기반 이산화탄소가 용해된 배합수를 carbon eating concrete(CEC) 제조 과정에서 사용하였으며 이때 이산화탄소가 용해된 배합수를 사용할 경우 배합수에 용해된 이산화탄소가 시멘트(CaO), 물(H₂O)과 만나 탄산칼슘(CaCO₃)의 형태로 콘크리트 내부에서 영구 저장이 가능하다. 최종적으로 나노버블 기반 이산화탄소 용해 배합수 제조 기술을 활용하게 된다면, 산업현장에서 발생된 이산화탄소를 콘크리트 내부에 영구 저장하여 이산화탄소를 저감함과 동시에 건설 산업에서 친환경 건설재료 개발이 가능할 것이라고 판단된다.

참고문헌

1. J. Cho, "CO₂ Reduction Cement Technologies", *JKCI.*, 2011, 23, 32-35.
2. U-T. Gwon, Y-H. Kim, S-R. Kim, "시멘트산업에서의 녹색기술", *Ceramist*, 2011, 14, 41-57.
3. W. B. Zimmerman, V. Tesař, H. H. Bandulasena, "Towards energy efficient nanobubble generation with fluidic oscillation", *COCIS.*, 2011, 16, 350-356.
4. J-M. Lee, S-J. Lee, M-H. Park, "Fine Bubble Technology", *Polymer Science and Technology*, 2018, 29, 529-535.
5. K. K. T. Phan, T. Truong, Y. Wang, "Formation and Stability of Carbon Dioxide Nanobubbles for Potential Applications in Food Processing", *Food Engineering Reviews*, 2021, 13, 3-14.
6. B. Wang, X. Lu, S. Tao, Y. Ren, W. Gao, X. Liu, and B. Yang, "Preparation and Properties of CO₂ Micro-Nanobubble Water Based on Response Surface Methodology", *Appl. Sci.*, 2021, 11, Article Number: 11638.
7. G. A. Cerron-Calle, A. L. Magdaleno, J. C. Graf, O. G. Apul, S. Segura, "Elucidating CO₂ nanobubble interfacial reactivity and impacts on water chemistry". *J. Colloid. Interface Sci.*, 2022, 607, 720-728.