

## 자연기원 불소축적토양 정화를 위한 화학적 세척 및 부유선별 공법의 적용성 평가

조정환<sup>1</sup> · 백동준<sup>1</sup> · 정문영<sup>2</sup> · 안진성<sup>1,2\*</sup>

<sup>1</sup>세명대학교 환경안전시스템공학과

<sup>2</sup>세명대학교 바이오환경공학과

## Feasibility of Chemical Washing and Froth-flotation Separation Processes for the Remediation of Natural Origin Fluorine-enriched Soil

Jeonghwan Cho<sup>1</sup> · Dong-Jun Baek<sup>1</sup> · Moon Young Jung<sup>2</sup> · Jinsung An<sup>1,2\*</sup>

<sup>1</sup>Department of Environment Safety System Engineering, Semyung University, 65 Semyung-ro, Jecheon-si 27136, Korea

<sup>2</sup>Department of Biological & Environmental Engineering, Semyung University, 65 Semyung-ro, Jecheon-si 27136, Korea

### ABSTRACT

This study evaluated the feasibility of chemical washing and froth-flotation separation methods for remediating naturally occurring fluorine (F)-enriched soil due to mica weathering. The F concentration of the target soil was analyzed to be  $472 \pm 40.4$  mg/kg. In the chemical washing experiment performed with HCl concentrations of 1, 2, and 2.5 M to remediate the soil enriched with F, only a maximum removal efficiency of up to less than 1% was achieved. As a result of sequential extraction, the residual fraction of F amounted to 99.6%, indicating that most of the F originating from weathered mica minerals was present in the soil in a chemically stable form. Thus, the chemical washing method was found to be infeasible. The froth-flotation separation was adopted by varying the collector amount, the particle size of the sample, and the pulp concentration. Consequently, a maximum removal efficiency of 62.4% (F concentration after remediation =  $248 \pm 29$  mg/kg) was achieved, satisfying the Korean worrisome level of soil contamination (400 mg/kg). In this study, it was demonstrated that physical separation techniques, such as flotation, can be an effective measure for the active remediation (concentration reduction) of soil with accumulated F originating from F-containing mica weathering.

**Key words :** Natural sources, Fluorine-enriched soil, Soil remediation, Froth-flotation separation, Chemical washing

### 1. 서 론

불소는 지구 지각을 구성하는 원소 중 13번째로 많은 비율을 차지하고 있으며, 약 10~1000 mg/kg의 농도 수준으로 토양에 존재하는 것으로 알려져 있다(Fuge, 2019). 불소는 지각 생성과정 중 다양한 광물에 포함되어 존재할 수 있으며, 광물의 풍화는 토양 내 불소 축적을 야기한다.

주저자: 조정환, 세명대학교 환경안전시스템공학과 석사과정  
공저자: 백동준, 세명대학교 환경안전시스템공학과 석사과정; 정문영, 세명대학교 바이오환경공학과 명예교수

\*교신저자: 안진성, 세명대학교 바이오환경공학과 조교수  
E-mail: jsan@semyung.ac.kr

Received : 2021. 4. 16 Reviewed : 2021. 4. 16

Accepted : 2021. 4. 20 Discussion until : 2021. 6. 30

토양 내 불소 축적을 일으킬 수 있는 대표적인 광물로는 형석( $\text{CaF}_2$ ), 인회석( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ ) 및 운모류(생성과정에서  $\text{OH}^-$  및  $\text{Cl}^-$ 이 F와 경쟁/치환되어 광물 내에 불소를 포함하는 경우)가 알려져 있다(Li et al., 2017; Choo et al., 2008).

인천국제공항 제2여객터미널 부지에서 토양오염우려기준을 상회하는 불소가 검출된 바 있는데, 이는 부지 조성을 위해 사용한 토취원으로부터 기인한 자연기원 축적(오염)으로 확인되었다(Lee et al., 2018). 현재 대상 부지는 자연기원 오염을 규명하여 토양환경보전법 제15조의5에 따라 위해성평가를 실시하고, 위해도 관리를 위해 주기적인 모니터링이 진행되고 있다. 그럼에도 불구하고, 위해성 평가는 정화 책임의 면제가 아닌 유예(기술적/물리적 곤란성의 해소 시점까지)로 보는 것이 타당하므로, 향후 대

상 토양에 대한 적극적인 정화(농도 저감)가 필요할 것으로 판단된다.

토양 세척법은 대표적인 위치 외(*ex-situ*) 농도저감기술로써 오염 토양과 세척제(산, 염기, 계면활성제 등)의 기계적 마찰을 이용하여 토양입자로부터 오염물질을 탈착시키는 기술로, 다양한 유/무기 오염물질의 정화에 사용되고 있다(Vieira dos Santos et al., 2017; Beiyuan et al., 2017). 토양 세척은 오염물질과 토양입자가 화학적으로 강하게 결합되어 있지 않은 상태일 때, 최적의 효율을 얻을 수 있다.

부유선별(*froth-flotation separation*)은 유용 광물을 고순도로 회수하기 위해 사용되는 광물선별 방법으로 광물 자체의 표면특성의 차이를 이용하거나 포수제(*collector*) 등 화학물질을 이용하여 광물의 표면특성을 선택적으로 변화시켜, 원하는 광물을 기포를 통해 부유시켜 회수하는 물리적 방법이다(Crispen et al., 2021). 최근에는 토양 중 미세플라스틱의 분리 및 중금속 오염토양의 정화 등으로 적용 대상이 확대되고 있다(Crawford and Quinn, 2017; Dermont et al., 2010).

본 연구에서는 운모류 광물의 풍화로부터 토양에 축적된 불소를 토양오염우려기준(2지역: 400 mg/kg) 이내로 정화하기 위해, 대표적 *ex-situ* 농도저감기술인 토양 세척법과 광물 선별 방법의 하나인 부유선별법의 적용성을 평가하였다. 인위적 기원(*anthropogenic source*)의 토양오염과는 달리 자연기원(*natural source*) 토양오염의 경우, 오염물질이 화학적으로 안정한 형태(e.g., 광물형태)로 존재할 개연성이 높고, 그에 따라 대표적 토양정화 기술의 하나인 토양 세척법의 효율이 현저히 떨어질 수 있다. 이 경우, 오염물질을 함유하는 광물 자체를 물리적으로 분리하는 부유선별법이 효과적인 대안이 될 수 있다. 본 연구를 통해 자연기원 불소축적(오염) 토양에 적용 가능한 적극적 정화(농도저감) 전략 수립이 가능할 것으로 기대된다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1. 시료채취 및 토양특성분석

본 연구에서는 서울 OO지역의 자연기원 불소축적토양을 채취하여 실험에 사용하였다. Baek et al.(2021)은 대상부지토양 내 불소가 운모류 광물의 풍화로부터 기인한 것으로 보고하였다. 채취한 토양은 풍건 후, 표준체(10, 35, 50, 100, 200, 270 mesh) 및 체진동기(Analysette 3, FRITSCH, Germany)를 이용하여 습식 체분리를 수행하였다. 분리된 토양은 105°C에서 건조 후 무게를 측정하여

입도군 별 무게비를 계산하였다. 대상토양시료(< 2 mm)에 대해 pH, 유기물 함량, 양이온교환능력(*cation exchange capacity*; CEC) 및 산화물 함량(*dithionite-citrate-bicarbonate*(DCB) 추출법 활용)을 측정하였다.

한편, 대상 토양 내 불소농도는 알칼리용용법(McQuaker and Gurney, 1977)을 이용하여 측정하였다. 건조된 대상 토양(< 2 mm) 0.5 g을 니켈 도가니에 넣은 후 16.7 M NaOH 6 mL를 주입하고, 150°C 건조기에서 1시간 동안 반응시킨 후 300°C로 기 설정된 전기로에 옮기고 600°C까지 승온 후 30분간 반응시켰다. 상온에서 식힌 니켈 도가니에 HCl을 주입하여 pH를 8~9 사이로 적정한 후, 100 mL 부피플라스크로 옮기고 증류수로 표선을 맞추었다. 대상 용액을 Whatman filter No.40을 이용하여 여과한 후 여과액에 TISAB(TISAB II with CDTA, Thermo fisher scientific, USA)을 1:1(v/v) 비율로 섞고, 불소이온전극(pHoenix fluoride ion electrode, istek, Korea)을 활용하여 불소 농도를 측정하였다.

### 2.2. 자연기원 불소축적토양에 대한 화학적 세척 공법의 적용가능성 평가

채취한 자연기원 불소축적토양을 대상으로 화학적 세척의 적용가능성을 확인하기 위해 HCl을 세척액으로 하여 다양한 농도 조건(i.e., 1, 2, 2.5 M)에서 세척실험을 수행하였다(Moon et al., 2015; Baek et al., 2021). 염산 및 10% 이상의 염산(2.87 M) 혼합물을 사용하고자 하면 유해화학물질 영업 허가를 득해야 하므로, 이를 넘지 않는 범위에서 염산의 최대 실험농도를 결정하였다. 이 때, 고액비는 1(g): 5(mL), 세척시간은 10분, 교반강도는 200 rpm으로 일정하게 유지하였다. HCl로부터 생성되는 Cl<sup>-</sup>는 토양 내 흡착사이트에 대해 F와 경쟁하여 효과적으로 탈착을 유도하는 것으로 알려져 있다.

### 2.3. 토양 중 불소의 존재형태 분석

대상토양 내 불소의 존재형태를 확인하기 위해 연속추출(*sequential extraction*)을 실시하였다. 불소에 대한 연속추출법은 기존의 연구를 참고 및 일부수정하여 수행하였다(Yi et al., 2017; Davison et al., 1994; Chen et al., 2013). 건조 토양 2.5 g에 25 mL의 각 단계별 추출 용매를 사용하였다. 1단계(fraction 1; F1)는 수용성 불소(*water soluble*)로 70°C로 가열한 증류수(*deionized water*)로 0.5시간 동안 추출을 실시했다. 2단계(fraction 2; F2)는 교환성(*exchangeable*) 불소(i.e., 정전기적 인력에 의해 교환가능한 양이온성 물질과 흡착되어 존재하는 불소)로

25°C의 1 M  $MgCl_2$  (pH 7)로 1시간 동안 추출을 실시했다. 3단계(fraction 3; F3)는 Fe 및 Mn 산화물에 수반된(bound to Fe and Mn oxides) 불소로 20% acetic acid에 녹여 제조한 0.04 M  $NH_2OH \cdot HCl$ 을 60°C로 가열하여 추출을 실시했다. 4단계(fraction 4; F4)는 유기물에 수반된(bound to organic matter) 불소로 0.02 M  $HNO_3$  3 mL, 30%  $H_2O_2$  10 mL와 3.2 M ammonium acetate 12 mL 혼합액을 사용하여 25°C에서 0.5시간 동안 추출을 실시했다. 1~4단계 추출은 30~40 rpm의 속도로 교반을 수행하였다. 1~4단계 추출이 완료되면 원심분리기(1248R, LABOGENE, Korea)를 이용하여 2357 g에서 고액 분리를 실시하였고, 상등액을 회수하여 불소이온전극을 활용하여 불소 농도를 측정하였다. 4단계의 잔류 토양에 대해 2.1절에서 기술한 알칼리용융법을 적용하여 5단계인 잔류 형태(residual fraction)의 불소(i.e., 토양 내 불용성 화합물로 존재하는 안정한 형태) 농도를 결정하였다(Gao et al., 2012).

#### 2.4. 자연기원 불소축적토양에 대한 부유선별 공법의 적용가능성 평가

채취한 자연기원 불소축적토양을 대상으로 포수제 사용량 및 광액농도(i.e., 대상시료와 수돗물이 혼합된 슬러리의 고액비)를 달리하며 부유선별 공법의 불소 제거율을 평가하였다. 아민계열 포수제의 일종인 Armac-T (tallowalkylamine acetates, AKZO NOBEL, Sweden)의 주입농도를 100, 200, 300 및 400 mg/kg-soil로 변화시키며 부유선별 실험을 실시하였다. 또한 수돗물을 사용하여 광액농도를 10, 20 및 30%(w/v)로 변화시키며 실험을 실시하였으며, 이 때  $H_2SO_4$ 를 이용하여 광액의 pH를  $3.5 \pm 0.2$ 로 적정하였다. 교반속도 1200 rpm, 기포제(AF65, Cynamid, USA) 사용량 50 mg/kg-soil, 반응시간 2분, 압축 공기 주입량 2 L/min 및 포말화수시간 2분의 조건에서 공기 유량기가 부착된 Sub-A형 부유선별기(KHD Humboldt Wedag AG, Germany)를 이용하여 대상시료에 대한 부유선별 실험을 실시하였다.

부유선별 후 발생한 부유물과 잔여물은 진공여과기를 이용하여 여과 후 105°C에서 건조하여 무게를 측정했다. Eq. (1)을 사용하여 부유 산출율(flotation yield)을 계산하였다. 대상토양 내 관심있는 광물, 즉 불소를 함유하고 있는 운모류를 대상으로 부유선별을 실시하게 되므로, 부유물에는 불소를 농축하고 있는 운모류 광물이 포함되어 있다. 따라서 해당 부유물은 폐기물 처리되어야 하는 토사량에 해당된다(i.e., 오염토 제거율). 한편, 건조된 부유물

및 잔여물을 대상으로 Eq. (2)를 사용하여 불소 제거율을 계산하였다.

$$Y_f = \frac{F}{R} \times 100 \quad (1)$$

여기서,  $Y_f$ 는 flotation yield (%),  $R$ 은 weight of raw sample (g),  $F$ 는 weight of floated sample (g)이다.

$$R_f = \frac{R \times r' - S \times s'}{R \times r'} \times 100 \quad (2)$$

여기서,  $R_f$ 는 removal efficiency of fluorine (%),  $R$ 은 weight of raw sample (g),  $r'$ 은 fluorine concentration of raw sample ( $\mu g/g$ ),  $S$ 는 weight of residual product ( $\mu g/g$ ),  $s'$ 은 fluorine concentration of residual product ( $\mu g/g$ )이다.

한편, 부유선별공정에 투입하는 대상토양시료의 최적 입도군(i.e., 최적 분쇄조건)을 결정하기 위해, 3가지 분쇄조건에 대해 불소 제거율을 비교하였다. 각 분쇄조건은 다음과 같다: (i) 대상토양시료(<2 mm) 전체를 300  $\mu m$  입도 이하로 분쇄하는 경우, (ii) 대상토양시료에서 500  $\mu m$  이하의 입도군을 사전 분리하고 500  $\mu m$ ~2 mm 입도군을 300  $\mu m$  입도 이하로 분쇄한 후 둘을 혼합한 경우, (iii) 대상토양시료에서 50  $\mu m$  이하의 입도군을 사전 제거, 50~500  $\mu m$  입도군을 사전 분리하고, 500  $\mu m$ ~2 mm 입도군을 300  $\mu m$  입도 이하로 분쇄한 후 사전 분리했던 50~500  $\mu m$  입도군과 혼합한 경우. 이와 같이 토양시료의 입도분리 및 분쇄전략을 수립한 이유는 광물의 단계분리도(degree of liberation)를 높여 대상 광물을 효과적으로 선별함과 동시에 시료의 과다분쇄에 의한 미립자 발생을 최소화하기 위함이다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 대상토양 특성

대상토양에 대한 물리화학적 특성분석 결과, pH 6.1, 유기물 함량 2.6%, CEC 12.0 cmol/kg, Fe oxides 13,551 mg/kg, Al oxides 1,994 mg/kg 및 Mn oxides 224 mg/kg으로 측정되었다. 대상토양의 입도분석(습식 체분석) 결과, 전체 중량의 31.5%가 53  $\mu m$  이하의 입도군에 분포하고 있는 것으로 나타났다(Table 1). 일반적으로 미립자를 다량 함유하고 있는 토양은 토양 세척법을 통한 정화 효율이 낮은 것으로 알려져 있다(Anderson and William, 1993). 부유선별의 경우 일반적으로 10~500  $\mu m$ 의 입도군

**Table 1.** Particle size distribution of the soil sample

Sieve number	Particle size ( $\mu\text{m}$ )	Weight ratio (%)
35-10	500-2,000	$28.1 \pm 1.1$
50-35	300-500	$7.7 \pm 0.1$
100-50	150-300	$19.7 \pm 0.9$
200-100	75-150	$8.6 \pm 0.2$
270-200	53-75	$4.4 \pm 0.7$
< 270	< 53	$31.5 \pm 0.2$

을 적합한 부유선별 입도로 보고 있으나(Kelly and Spottiswood, 1982), 다량의 미립자는 포수제의 사용량을 늘릴 뿐만 아니라 동반부유되는 입자가 많아져 선별 효율이 떨어지는 문제가 발생할 수 있는 것으로 알려져 있다. 따라서 이를 방지하기 위해 미립자에 대한 적절한 처리가 필요하다(Jung, 2018). 대상토양(< 2 mm)에 대한 불소농도 분석 결과  $472 \pm 40.2 \text{ mg/kg}$ 으로 토양오염우려기준(2지역 기준 =  $400 \text{ mg/kg}$ )을 초과한 것으로 나타났다.

### 3.2. 화학적 세척 공법 적용성 평가

세척액 HCl의 농도를 변화시키기에 따른 대상토양 내 불소 제거율을 평가하였다. 1, 2 및 2.5 M의 HCl을 사용하여 대상 불소축적토양 내 불소를 추출하였으나, 각각 0.6, 0.4 및 0.4%의 불소제거효율을 나타내는데 그쳤다. 이 때, 세척 전/후의 토양 중 불소농도 분석에서는 통계적으로 유의한 차이가 나는 농도값을 얻을 수 없어 세척액 내 불소농도 분석을 통해 세척효율을 계산하였다. 1 M HCl을 사용한 경우  $2.9 \pm 0.1 \text{ mg/kg}$ 의 불소가 용출액에서 검출되었고, 2 M HCl은  $1.9 \pm 0.1 \text{ mg/kg}$  및 2.5 M HCl은  $1.8 \pm 0.1 \text{ mg/kg}$ 의 불소가 검출되었다. Moon et al.(2015)의 연구에서는 3 M의 HCl을 이용하여 불소오염토양을 정화하였고(세척조건: 고액비 1:10, 교반속도 200 rpm, 교반시간 1 h), 최대 97%의 세척 효율을 달성한 바 있다. 유사한 화학적 세척 조건임에도 불구하고, 본 연구의 대상 불소축적토양은 1% 미만의 세척 효율을 나타내는데 그쳤다. Moon et al.(2015)은 화학 공장 인근의 불소오염토양을 채취하여 세척 실험에 사용한 반면, 본 연구에서는 조암 광물인 운모류의 풍화로부터 기인한 자연기원 불소축적토

양을 사용하였다. 토양 중 불소의 존재형태가 이러한 세척 효율의 차이를 유발하였을 것으로 판단된다.

대상 토양 내 불소의 존재형태를 파악하고자 5단계 연속추출을 수행하였다. 그 결과, 잔류형태(F5)로 존재하는 불소의 비율이 99.6%에 달해 대상 토양 내 불소가 화학적으로 매우 안정한 형태로 존재함을 확인하였다(Table 2). 이는 화학적 세척을 통해서도 토양 중 불소의 결합을 끊고 용출시키기 매우 어려움을 의미한다. 일반적으로 수용성, 교환가능성 및 산화물 수반 형태로 존재하는 오염물질(F1~F3)은 화학적 세척을 통한 정화가 가능하나, 잔류형태(F5)로 존재하는 오염물질은 화학적 세척으로는 제거가 어려운 것으로 알려져 있다(Wenzel et al., 2001; Jung et al., 2015). 따라서 대상토양을 정화(농도저감)하기 위해서는 불소를 함유하고 있는 운모류 광물을 물리적으로 분리하여 제거하는 방법을 이용해야 할 것으로 판단된다.

### 3.3. 부유선별공법 적용성 평가

부유선별은 혼합광물로부터 유용광물을 회수할 목적으로 광물의 표면 특성의 차이를 활용하여 목적한 광물을 선별하는 방법이다. 3.2절의 실험결과에 따르면, 운모류의 풍화로부터 기인한 자연기원 불소축적토양을 정화하기 위해서는 불소를 함유하는 운모류 광물을 토양으로부터 물리적으로 분리해야 할 필요가 있다.

대상토양에 대한 최적의 부유선별 적용 입도(분쇄 전략)를 결정하기 위해 3가지 입도군(대상토양(< 2 mm) 전체를  $300 \mu\text{m}$  이하의 입도로 분쇄하는 경우, 대상토양에서  $500 \mu\text{m}$  이하의 입도군을 사전 분리하고  $500 \mu\text{m}$ ~2 mm 입도군을  $300 \mu\text{m}$  입도 이하로 분쇄한 후 둘을 혼합한 경우, 대상토양에서  $50 \mu\text{m}$  이하의 입도군을 사전 제거하고  $50$ ~ $500 \mu\text{m}$  입도군을 사전 분리한 후  $500 \mu\text{m}$ ~2 mm 입도군을  $300 \mu\text{m}$  입도 이하로 분쇄한 후  $50$ ~ $500 \mu\text{m}$  입도군과 혼합한 경우) 별 부유선별을 수행하였다. 일반적으로  $10$ ~ $500 \mu\text{m}$  정도의 입도가 부유선별에 적합한 크기로 알려져 있으므로(Kelly and Spottiswood, 1982),  $300 \mu\text{m}$ 를 분쇄 경계로 설정하였으며, 타 입도군의 사전 분리, 혼합 및 제거 조건을 부여하여 최적의 시료 입도군 조건을

**Table 2.** Results of sequential extraction of the soil sample

Fraction of F in soil	Concentration (mg/kg)	Proportion (%)
Water soluble (F1)	$0.96 \pm 0.15$	0.14
Exchangeable (F2)	$0.28 \pm 0.01$	0.04
Bound to Mn and Fe oxides (F3)	$0.09 \pm 0.00$	0.01
Bound to organic matter (F4)	$1.57 \pm 0.13$	0.23
Residual fraction (F5)	$667 \pm 59$	99.57

**Table 3.** Concentrations of F in floated products with various sieving-and-milling conditions

Milling condition <sup>a</sup>	F concentration in floated product (mg/kg)
Milling $\leq 2$ mm soil	663
Milling 0.5–2.0 mm soil and mixing with $\leq 0.5$ mm soil	686
Milling 0.5–2.0 mm soil and mixing with 0.05–0.5 mm soil	950

<sup>a</sup>Milling was performed using lab-made rod mill (jar inner diameter = 100 mm, jar volume = 1100 mL, rod: diameter 8 mm, length 140 mm, density 7.94 g/cm<sup>3</sup>) for 10 min. It was confirmed that D<sub>90</sub> can be achieved at a level of 300  $\mu$ m through 10 min of lab-made rod mill operation.

**Table 4.** F concentration in treated soil (residual product) and proportion of discarded soil (floated product) to untreated soil (residual product + floated product) with varying dosage of collector

Dosage of collector (mg/kg)	F concentration in treated soil (mg/kg)	Proportion of discarded soil to untreated soil (%)
100	390	4.5
200	330	14.5
300	350	15.3
400	352	17.7

결정하고자 하였다.

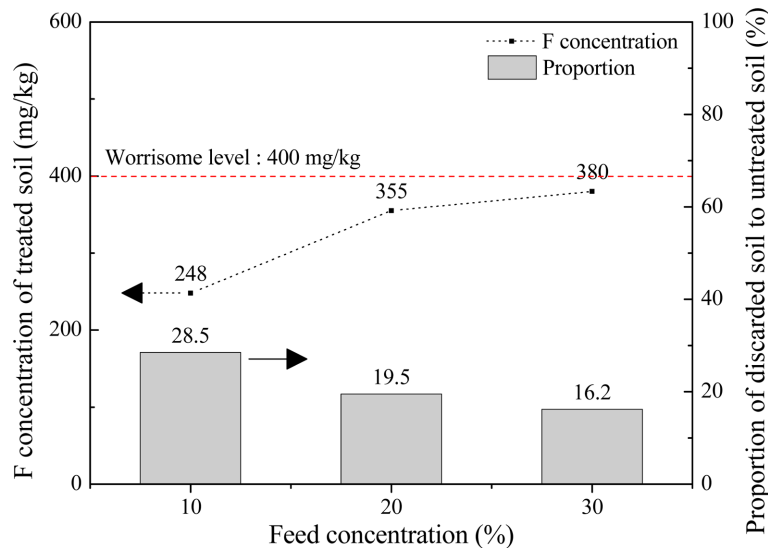
2 mm 이하의 토양 전체를 대상으로 부유 가능 입도 (300  $\mu$ m) 이하로 분쇄한 토양에 대한 부유선별 결과, 부유물에서의 불소 농도가 663 mg/kg으로 나타났다(Table 3). 부유물에서의 불소 농도가 정화 대상토양의 불소 농도 (472  $\pm$  40.2 mg/kg)와 비교하여 약 1.4배 증가하였으나, 증가 폭이 크진 않았다. 이는 분쇄로 인해 발생한 미립자로 인해 포수제의 사용량이 적합하지 않았거나(여기서는 400 mg/kg을 사용함), 미립자의 동반부유(entrapment 또는 entrainment)가 발생하여 불소 함유 운모류의 선택적 분리 효율이 떨어졌기 때문으로 추정된다. 0.5 mm를 기준으로 그 이상의 입도군만 분쇄한 후, 잔여 토양과 혼합하여 부유선별을 수행한 결과, 부유물에서의 불소 농도가 686 mg/kg으로 나타났다(Table 3). 50  $\mu$ m 이하의 입도군을 사전 제거하고, 0.5 mm 이상의 입도군을 분쇄한 후 사전 분리한 50–500  $\mu$ m 입도군과 혼합하여 부유선별을 수행한 결과, 부유물에서의 불소 농도가 950 mg/kg으로 나타났다(Table 3). 이는 미립자를 사전 제거한 후 부유선별을 실시함으로써, 동반부유현상을 최소화하여 불소함유 운모류의 선택적 분리 효율이 증가하였기 때문으로 판단된다.

일반적으로, 유용 광물을 광석으로부터 효과적으로 분리하기 위해서는 유용 광물이 광석과 분리되어 있는 정도(단체분리도)가 높아야 한다(Kelly and Spottiswood, 1982). 높은 단체분리도를 달성하기 위해서는 입자의 분쇄가 필수적으로 요구되나, 이 과정에서 많은 비용이 소요될 뿐만 아니라 과분쇄에 따른 미립자의 발생이 선별 효율을 저하시킬 개연성이 있다(Wills and Napier-Muun, 2006). 본 연구에서 수립한 토양 입도분리 및 분쇄 전략은 미립

자에 농축되어 존재하는 불소를 선제거하는 효과와 동시에 분쇄 대상을 최소화(미립자 발생을 최소화)하여 공정 운전 비용의 절감과 부유선별 효율의 증대를 모색할 수 있다.

전술한 토양시료 입도분리 및 분쇄전략을 바탕으로, 포수제(Armac-T) 사용량에 따른 부유선별 실험을 수행하였다. 포수제 사용량이 100 mg/kg에서 400 mg/kg으로 증가함에 따라 정화도(부유선별 후 잔류토) 내 불소농도는 390 mg/kg에서 352 mg/kg으로 감소하였다(Table 4). 아민 계열의 Armac-T 포수제는 불소를 함유하고 있는 운모류 광물 표면에 선택적으로 부착하여(silicate 계열 광물 표면에는 부착하지 않음) 광액 중 운모류의 부유를 돕는 역할을 한다. 과도한 포수제의 주입은 광물 선택성을 감소시킬 개연성이 있고, 부유 산출율(오염토 제거율)을 과도하게 증가시킬 수 있으므로, 본 연구에서는 토양오염우려기준을 만족시키며, 현장의 불확실성을 감안한 300 mg/kg을 최적의 포수제 사용량으로 결정하였다.

*Ex situ* 토양 정화를 수행함에 있어, 1회에 처리할 수 있는 토사량은 정화 공정 수립에 있어 매우 중요한 요소이다. 이를 결정하기 위해, 광액의 농도(대상토양시료와 수돗물이 혼합된 슬러리의 고액비)를 변화시키며 부유선별을 실시하였다. 광액의 농도가 10%(w/v)에서 30%로 증가함에 따라 정화도(부유선별 후 잔류토) 내 불소 농도는 248 mg/kg(불소 제거율 = 62.4%)에서 380 mg/kg으로 증가하였고, 부유 산출율(오염토 제거율 또는 폐기물로 처리되는 토사의 비율)은 28.5%에서 16.2%로 감소하였다(Fig. 1). 모든 광액농도 조건에서 토양오염우려기준을 만족하였으므로, 불소제거 효율, 폐기물 처리되는 토사의 양



**Fig. 1.** F concentration of treated soil (residual product) and the proportion of discarded soil (floated product) to untreated soil (residual product + floated product) with varying feed concentrations from 10 to 30%.

및 1회 처리 가능한 토사량을 종합적으로 고려하여 현장에서 최적 조건을 결정할 필요성이 있다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 운모류 광물의 풍화로부터 기인한 자연기원 불소축적토양의 적극적 정화기술(농도저감기술)로써 화학적 세척과 부유선별 공법의 적용 가능성을 평가하였다. 대상토양 내 불소는 99% 이상이 화학적으로 매우 안정한 잔류형태(residual fraction)로 존재하여, 2.5 M의 HCl을 사용한 화학적 세척에서도 1% 미만의 불소 제거 효율을 달성하는데 그쳤다. 불소 함유 운모류의 물리적 분리/제거의 필요성에 따라 부유선별 공법의 적용성을 평가하였고, 토양시료의 입도분리 및 분쇄, 포수제 사용량 및 광액 농도 조건을 적절히 부여함에 따라 최대 62.4%의 불소 제거효율(정화도 내 불소 농도 = 248 mg/kg)을 달성하여, 토양오염우려기준을 만족시킬 수 있었다. 오염물질이 광물형태로 존재할 개연성이 높은 자연기원 오염토양의 경우, 부유선별과 같은 물리적 분리/제거 기술이 적극적 정화를 위한 효과적 대안이 될 수 있음을 확인하였다.

#### 사 사

This work was supported by the Korea Ministry of Environment (MOE) as Waste to Energy-Recycling Human Resource Development Project.

#### References

- Anderson, P.E. and William, C., 1993, Innovative Site Remediation Technology Soil Washing/Soil Flushing, Vol. 3, American Academy of Environmental Engineers, USA.
- Baek, D.-J., Kim, Y.-E., Jung, M.-Y., Yoon, H.-O., and An, J., 2021, Feasibility of a chemical washing method for treating soil enriched with fluorine derived from mica, *Miner.*, **11**(2), 134.
- Beiyuan, J., Li, J.-S., Tsang, D.C.W., Wang, L., Poon, C.S., Li, X.-D., and Fendorf, S., Fate of arsenic before and after chemical-enhanced washing of an arsenic-containing soil in Hong Kong, *Sci. Total Environ.*, **599-600**, 679-688.
- Chen, W., Pang, X.-F., Li, J.-H., and Hang, X., 2013, Effect of oxalic acid and humic acid on the species distribution and activity of fluoride in soil, *Asian J. Chem.*, **25**(1), 469-474.
- Choo, C.-O., Kim, J.-T., Chung, I.-M., Kim, N.-W., and Jeong, G.-C., 2008, Geochemical aspects of groundwater in granite area and origin of fluoride with emphasis on the water-rock interaction, *J. Eng. Geol.*, **18**(1), 103-115.
- Crispen, M.T., Kudzai, R., and Haleden, C., 2021, Nano-silica based mineral flotation frother: synthesis and flotation of platinum group metal (PGMs), *Miner. Eng.*, **166**, 106881.
- Crawford, C.B. and Quinn, B., 2017, 9-microplastic separation techniques, *Microplastic Pollut.*, 203-218.
- Davison, C.M., Thomas, R.P., McVey, S.E., Perala, R., Littlejohn, D., and Ure, A.M., 1994, Evaluation of a sequential extraction procedure for the speciation of heavy metals in sediments. *Anal. Chim. Acta.*, **291**(3), 277-286.

- Dermont, G., Bergeron, M., Richer-Lafleche, M., and Mercier, G., 2010, Remediation of metal-contaminated urban soil using flotation technique, *Sci. Total Environ.*, **408**(5), 1199-1211.
- Fuge, R., 2019, Fluorine in the environment, a review of its sources and geochemistry, *Appl. Geochem.*, **100**, 393-406.
- Gao, H., Zhang, Z., and Wan, X., 2012, Influences of charcoal and bamboo charcoal amendment on soil-fluoride fractions and bioaccumulation of fluoride in tea plants, *Environ. Geochem. Health*, **34**(5), 551-562.
- Jung, M.Y., Kim, S.H., An, Y.H., Lee, Y.J., Lee, C.H., Kim, J.W., and Jeon, C.S., 2015, Remediation technologies and characteristics of contaminated soil in the vicinity of Sang-Dong mine, *J. Korean Soc. Miner. Energy Resour. Eng.*, **52**(1), 31-41.
- Jung, M.Y., 2018, Upgrading beneficiation for the high grade of quartzite ore, *J. Korean Soc. Miner. Energy Resour. Eng.*, **55**(5), 405-413.
- Kelly, E.G. and Spottiswood, D.J., 1982, *Introducing to Mineral Processing*, A Wiley-Interscience Publication, New York.
- Lee, J.-H., Jeong, J.-O., Kim, K.-K., Lee, S.-W., and Kim, S.-O., 2018, Origin of fluorine contained in rocks within the Eulwang-san, Yongyudo, *Econ. Environ. Geol.*, **51**(6), 521-529.
- Li, Y., Jiang, H., and Yang, X., 2017, Fluorine follows water: effect on electrical conductivity of silicate minerals by experimental constraints from phlogopite, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **217**, 16-27.
- McQuaker, N.R. and Gurney, M., 1977, Determination of total fluoride in soil and vegetation using an alkali fusion-selective ion electrode technique, *Anal. Chem.*, **49**(1), 53-56.
- Moon, D.H., Jo, R., Koutsospyros, A., Cheong, K.H., and Park, J.-H., 2015, Soil washing of fluorine contaminated soil using various washing solutions, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **94**(3), 334-339.
- Vieira dos Santos, E., Saez, C., Canizares, P., Ribeiro da Silva, D., Martinez-Huitle, C.A., and Rodrigo, M.A., 2017, Treatment of ex-situ soil-washing fluids polluted with petroleum by anodic oxidation, photolysis, sonolysis and combined approaches, *Chem. Eng. J.*, **310**, 581-588.
- Wenzel, W.W., Kirchbaumer, N., Prohaska, T., Stingeder, G., Lombi, E., and Adriano, D.C., 2001, Arsenic fractionation in soils using an improved sequential extraction procedure, *Anal. Chim. Acta.*, **436**(2), 309-323.
- Wills, B.A. and Napier-Munn, T., 2005, *Wills' Minerals Processing Technology: An Introduction to the Practical Aspects of Ore Treatment and Mineral Recovery*, 7th edition, Butterworth-Heinemann, Oxford.
- Yi, X., Qiao, S., Ma, L., Wang, J., Ruan, J., 2017, Soil fluoride fractions and their bioavailability to tea plants (*Camellia sinensis* L.). *Environ. Geochem. Health.*, **39**(5), 1005-1016.