

# 포말부선 기술을 이용한 중국 오염농경지내 비소화합물의 선택적 제거 Selective Removal of Arsenic Compounds from the Contaminated Paddy Soil in China Using Froth Flotation Technique

이승우<sup>†</sup> · 전철성 · 이은성 · 유경민 · 최준현\* · 김현중\*

Seungwoo Lee<sup>†</sup> · Chilsung Jeon · Eunseong Lee · Kyungmin Yoo · Junhyun Choi\* · Hyunjung Kim\*

지우이앤이(주) 지반환경사업부 · \*전북대학교 자원에너지공학과

Geo-environment Division, JIU Corporation

\*Department of Mineral Resources and Energy Engineering, Chonbuk National University

(Received November 6, 2015; Revised December 21, 2015; Accepted April 7, 2016)

**Abstract :** Effects of grinding time and chemicals dosage in arsenic removal from contaminated paddy soil in China were investigated using lab scale attrition and froth flotation combining process. Arsenic concentration in the field soil was 76.51 mg/kg, exceeding Korean and Chinese standards, and predominant arsenic compounds fraction in sequential extraction was “residual” (over 80%). After wet sieving, soil with >2 mm and < 0.038 mm showed concentration lower than ‘Warning Level’ in Korea. Soil with 0.038-0.075 mm, showing the highest concentration, was discarded since it occupied minor weight fraction (10.1%). Thus soil between 0.075 and 2 mm was only used in the combining process. The highest Arsenic concentration in progeny fragments smaller than 0.038 mm reached up to 981.66 mg/kg after 5 min of attrition. Optimal dosage of collector (C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>OCS<sub>2</sub>K) and modifier (Na<sub>2</sub>S and CuSO<sub>4</sub>) in froth flotation process for the selective separation of the chipped progeny particles from the parent fragments were determined both as 200 g/ton. Arsenic removal efficiency in froth flotation process was 38.47% and it was increased to 72.74% in additional flotation process, scavenging. Average arsenic concentration after overall process - wet sieving, attrition and froth flotation - was estimated to 16.45 mg/kg.

**Key Words :** Arsenic Contaminated Soils, Attrition Grinding, Froth Flotation, Sequential Extraction, Soil Remediation

**요약 :** 이 논문은 실험실 규모의 표면분쇄와 부유선별을 이용하여 비소로 오염된 중국 농경지 토양을 처리하기 위한 분쇄시간의 변화 및 C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>OCS<sub>2</sub>K, Na<sub>2</sub>S와 CuSO<sub>4</sub>의 사용량 변화에 대한 평가를 제시한다. 현장시료는 비소농도 76.51 mg/kg으로 한국과 중국의 기준치를 모두 초과하였고, 토양시료 내 비소화합물의 형태는 단계추출법에 의해 ‘잔류상’이 지배적인 것으로 나타났다(80% 이상). 또한 X-선 회절분석을 통하여 밝혀진 비소성분은 FeAsS, As<sub>4</sub>O<sub>6</sub>, As<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 화합물형태로 존재하는 것으로 확인되었다. 표면분쇄공정에 의해 원시료로부터 탈리된 입자의 비소농도는 분쇄경과시간 5분경 최대치에 달했으며, 이때의 농도는 981.66 mg/kg를 나타냈다. 비소함량이 높은 분쇄입자를 원시료로부터 선택적으로 분리하기 위해 부유선별공정에 사용된 C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>OCS<sub>2</sub>K, Na<sub>2</sub>S과 CuSO<sub>4</sub>의 최적 주입량은 각각 200 g/ton으로 결정되었고, 추가로 수행된 2차 부유선별인 청소부선을 통해서 침강물에서의 최대 비소제거 효율은 72.74%까지 증가하였다. 표면분쇄와 포말부선공정을 조합하여 처리된 정화토양의 입도는 >2, 0.075-2 mm와 <0.038 mm이었고, 이 정화토양의 중량분율은 각각 1.76, 18.00, 64.44 wt% 그리고, 최종정화산물의 평균 비소농도는 16.45 mg/kg로 산출되었다.

**주제어 :** 비소 오염 토양, 표면분쇄, 포말부선, 단계추출, 토양 정화

## 1. 서론

전세계의 공장으로 일컬어지는 중국의 환경문제는 급격한 산업화 및 공업화에 의한 폐해로서 잘 알려진 대기오염 이외에도 카드뮴(Cd), 납(Pb), 비소(As), 수은(Hg), 크롬(Cr) 등 중금속에 의한 토양오염도 최근 들어 빈도 높게 보고되고 있다.<sup>1,2)</sup> 특히, KOTRA 우한무역관(2014)의 보고에 따르면, 중국 농경지의 20% 가량인 2,000만여 헥타르(ha) 이상이 오염된 것으로 추정되어 그 심각성이 크게 대두되고 있다. 따라서 중국정부에서는 2011년 ‘중화인민공화국 국민경제발전 제12차 5개년 계획 개요’하에 중금속 오염 종합방지 계획을 발표하고, 이어 2014년 ‘토양환경보호법’을 제정하였으며, 2016년 ‘토양환경보호와 종합관리 공작계획’의 시행을 앞두고, 국가적인 대책마련에 노력을 기울이고 있는 것으로 알려

져 있다. 하지만, 국유화되어 있는 토지에 대한 오염책임소재 및 정화책임마련의 문제를 비롯하여 토양오염조사결과에 대한 정보통제 등의 요인으로 아직까지는 토양정화시장 형성의 진입초기에 머물러있는 실정이다. 또한 상용화되어 있는 기술의 종류에 있어서도 고형화(solidification)/안정화(stabilization) 등 극히 제한적인 방법들에 대해서만 현장 적용사례가 보고되고 있는 상황으로 다양한 오염원과 부지특성에 따른 효과적인 대응기술 개발이 요구되고 있다.

중금속으로 오염된 토양을 처리하는 기술의 기본원리는 크게 나누어 첫째, 토양내의 중금속을 전기·화학적 방법을 사용하여 이온화시켜 이동성을 크게 만든 후 추출에 의해 제거(removal)를 하는 방법이 있으며, 둘째, 소극적인 방법으로는 물리·화학적으로 이동성을 제한시켜 독성을 감소(detoxification)시키는 방법으로 구분할 수 있다. 이러한

<sup>†</sup> Corresponding author E-mail: swlee@jiuene.com Tel: 02-6968-5858 Fax: 02-6968-5853

중금속 오염토양 처리기술은 중금속의 종류와 토양내 중금속화합물의 존재형태에 따라 그 처리효율에 있어 많은 영향을 받게 될 수 있다.<sup>3)</sup>

현재 국내에서는 토양입도별 오염부하 차이에 착안한 부피감소기술과 화학적인 추출기술의 조합으로 상용화된 토양세척(soil washing)공법이 주를 이루고 있으며, 일부 동전기(electrokinetic)기술이 적용된 사례도 보고되고 있다. 이러한 전기·화학적 추출에 의한 제거기술은 산, 염, 착물화제, 계면활성제, 산화제 또는 환원제 등이 토양내 중금속을 이온화 및 추출시키는 용매로써 사용되나, 토양과 강한 결합상태 즉, 유기물 결합형태나 잔류상 형태의 중금속화합물 추출에 대해서는 현장시공성과 경제성 면에서 매우 불리한 단점이 있다.<sup>4)</sup> 따라서, 본 연구에서는 현장적용기술 개발을 목표로 중국의 광산지역 선광·제련시설 주변의 비소(As)로 오염된 것으로 보고된 농경지 및 나대지를 대상으로 시료를 채취하고 토양시료의 물성 및 조성, 그리고 비소의 농도 및 토양과의 결합상태를 분석한 후, 그 오염특성에 맞는 최적정화공정을 도출하기 위한 실험실 규모의 연구를 수행하였다. 특히, 1) 세정분급실험을 통하여 토양내 비소의 분포를 입도별로 세분화하고 각각의 오염부하량에 따라 구분하여 처리대상을 선정함으로써 경제성을 확보하고자 하였고, 2) 표면분쇄실험을 통하여 토양입자에 흡착, 침전, 산화/환원 등 여러 형태로 결합된 비소를 물리적으로 탈리할 수 있는 가능성을 검토함으로써 토양의 기능손실을 최소화하고, 비소화합물의 종류나 결합강도와 같은 화학적 특성에 크게 제한 받지 않는 효율성을 꾀하고자 하였다. 또한, 3) 포말부선실험을 통하여 토양입자로부터 탈리된 비소화합물의 화학적 특성차를 크게 할 수 있는 조건을 검토함으로써 분리효율성은 물론, 비소화합물이 제거된 토양의 환경적인 안전성을 높이고자 하였다.

## 2. 이론적 배경

### 2.1. 토양내 중금속화합물의 존재형태

토양내에 유입된 중금속은 흡착, 침전, 산화 및 환원 등 여러 작용으로 인하여 다양한 화합물의 형태로 존재하게 되

며, Tessier (1979) 등이 제시한 연속추출방법에 의하여 1단계 이온교환형태(exchangeable), 2단계 탄산염 결합형태(bound to carbonate), 3단계 철·망간 산화물 결합형태(bound to Fe/Mn oxide), 4단계 유기물 결합형태(bound to organic matter), 5단계 황화물 및 잔류상 형태(residual)로 구분할 수 있고, 일반적으로 단계추출의 후순위 단계로 갈수록 화학적으로 강하고 안정한 결합을 나타내며, 따라서 토양내 중금속화합물의 존재형태 및 분포특성의 복잡성에 기인하여 토양으로부터 중금속을 효과적으로 제거하기 위해 사용되는 추출용매의 선정은 매우 어려운 일일뿐만 아니라 때로는 효과적이지 않을 수 있다.<sup>5)</sup>

### 2.2. 표면분쇄

고체를 파쇄하는 기작은 통상적으로 압축(compression), 충격(impact), 마모 또는 전단(attrition)의 3가지로 분류할 수 있다. 또한 입자의 파쇄형태는 체적파쇄(body breakage)와 표면파쇄(surface breakage)로 구분할 수 있으며(Fig. 1), 이러한 표면파쇄 즉, 표면분쇄(surface fragmentation)는 체적파쇄를 일으킬 만큼 에너지가 주어지지 않았을 때 발생할 수 있다.<sup>6)</sup>

이전 연구에서 국내 장항제련소 주변의 비소 오염토양을 대상으로 3, 4, 5단계의 강한 결합형태로 존재하는 비소화합물을 화학적 용출이 아닌 물리적 표면분쇄를 통하여 토양입자와 중금속의 분리가능성을 확인할 수 있었으며,<sup>7)</sup> 본 연구에서는 토양특성 및 중금속화합물의 존재형태가 상이할 것으로 추측되는 중국의 토양에 대해서 표면분쇄공정의 적용가능성을 확인코자 하였다.

### 2.3. 포말부선

전통적인 선광기술로부터 유래된 것으로 토양과 중금속의 부유도 차이를 이용하여 오염성분을 선별하는 방법이다. 오염토양을 유체에 현탁시키고 여기에 기포를 발생시켜 오염성분을 선택적으로 부유시켜 분리하는 방법으로, 선별이 효과적으로 이루어지게 하기 위하여 여러 가지 시약을 첨가한다. 이렇게 오염성분(중금속)과 토양(정화산물)간의 부유도 차이를 부여하기 위해 사용되는 첨가제를 통틀어 부선시

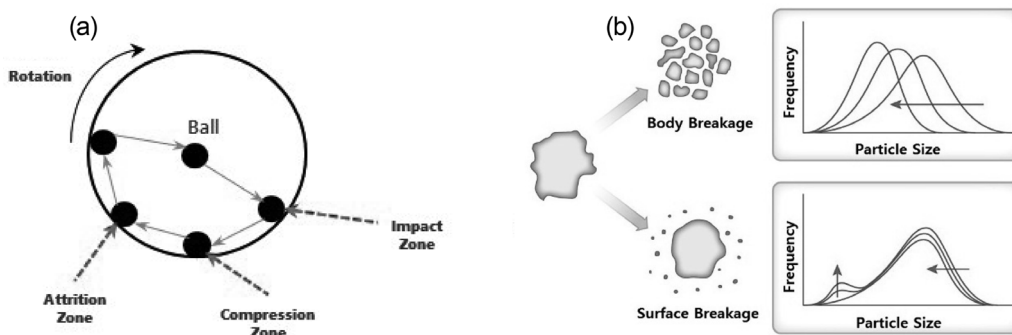


Fig. 1. (a) Different types of stress application mechanisms inside ball mills (impact, compression and attrition) and (b) two distinct modes of particle breakage (body breakage and surface breakage).

약(flotation reagent)라고 하며, 사용목적에 따라 크게 포수제, 기포제, 조건제로 구분할 수 있다.

포수제(collector)는 부유시질 오염성분의 표면에 흡착하여 그 표면을 소수성으로 변화시켜 기포에 부착을 용이하게 하는 계면활성제를 말하며, 기포제(frother)는 물의 표면장력을 저하시켜 미세한 기포의 발생을 용이하게 할 뿐 아니라 기포의 안정성을 향상시키는 비이온성 계면활성제를 일컫는다. 또한 조건제(modifier)는 부유선별을 효과적으로 하기 위하여 조건을 부여하는 시약으로 다시, 억제제(depressant), 활성제(activator), pH 조절제(regulation agent), 분산제(dispersant) 등으로 세분할 수 있다. 그러나 전통적인 방법의 포말부선 기술은 자원을 회수하기 위한 고품위(고농도)의 광물을 분리하는 데에는 매우 유용한 기술이나, 환경유해요소로서 저품질(저농도) 상태에서의 오염물질을 토양과 분리하는 목적으로는 그 물성차이가 상대적으로 크게 발현되기가 쉽지 않으므로 많은 제약이 따르는 것이 현실이다.<sup>8)</sup>

이전 연구에서는 장황제련소의 비소오염토양을 대상으로 포말부선을 이용한 세립질 토양과 비소화합물의 분리가능성을 확인한 바 있다.<sup>9)</sup> 본 연구에서는 중국의 비소오염토양에 대하여 표면분쇄공정과 포말부선공정을 연속으로 배치함으로써 연계처리의 가능성을 확인하고, 연계공정의 최적 조업조건을 찾고자 하였다.

### 3. 연구 방법

#### 3.1. 시료의 채취 및 보관

연구대상 토양시료는 금을 비롯하여 구리, 아연 등 비철금속의 생산으로 널리 알려진 중국 후베이성(湖北省) 후양시(黄石市)에 소재한 후양스 다예(大冶) 비철금속유한공사(Huangshi Daye Non-ferrous Metals Co., Ltd.) 주변의 나대지와 농경지를 3개 구역(S1, S2, S3)으로 나누고 각각의 구역으로부터 채취하였다. 각 구역에서의 시료채취는 우선, 해당지점을 선정하고, 선정된 지점의 사방으로 10 m씩 이격된 거리에 1지점씩 추가로 4개 지점을 선정하고, 이들 5개 지점으로부터 깊이 50 cm까지 절취하여 각각 4 kg씩 분취한 다음 합침으로써, 구역당 총 20 kg의 혼합시료를 획득하였다. 채취한 3개 구역의 시료는 중금속 분석, 물성분석 및 처리공정선정 실험을 위하여 풍건하였다.

Table 1. Experimental conditions for sequential extraction method

Extraction sequence	Chemical form extracted	Chemical extractant	Extraction conditions
1st	Exchangeable	1.0 M MgCl <sub>2</sub>	Shake for 1 h at room temp. with continuous agitation
2nd	Bound to carbonates	1.0 M NaOAc	Shake for 5 h at room temp. with continuous agitation
3rd	Bound to Fe/Mn oxides	0.04 M NH <sub>2</sub> OH·HCl in 25 vol% HOAc	Shake for 6 h at 96 °C with occasional agitation
4th	Bound to organic matter	0.02 M HNO <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> and 3.2 M NH <sub>4</sub> Ac in 20 vol% HNO <sub>3</sub>	Extract two times by shaking for 2 h at 90 °C with occasional agitation
5th	Residual	Aqua regia solution (HNO <sub>3</sub> : HCl = 1:3)	Digest in hot block at 80 °C for 1 h with occasional agitation

### 3.2. 시료의 오염도 분석 및 물리화학적 특성 파악

#### 3.2.1. 시료의 pH 및 오염도 분석

토양의 pH를 측정하기 위해 3개의 혼합시료로부터 10 mm 표준체를 이용하여 자갈을 제거하고, 10 mm 이하의 시료에 대해서 각각 5 g씩 분취한 후, 각 시료에 초순수 25 mL씩을 섞어 25 °C, 80 rpm의 조건에서 1시간 동안 진탕하였다. 이후 10~15분간 정치시킨 다음, 상등액을 취해 그 값을 측정하였다. 또한 비소를 포함한 중금속의 농도를 분석하기 위해서는 10 mm 이하의 토양시료를 직경 180 mm 자성포트밀을 사용하여 2 mm 이하로 분쇄한 다음, 전처리법으로서 토양오염공정시험기준(환경부고시 제2013-113호)의 전함량 소화법을 실시하였다. 이와는 별도로 크롬의 분석을 위해서는 크롬 6가만을 분석하는 우리나라와는 달리 총크롬을 분석하는 중국의 분석기준에 대응하기 위해서 미국 환경보호국(U.S. EPA) 3050A 전함량 소화법을 따랐다. 모든 중금속의 농도분석을 위한 분석기기로는 유도결합 플라즈마(ICP, inductively coupled plasma, iCAP 7000 Series ICPOES, Thermo Fisher SCIENTIFIC)를 이용하였다.

#### 3.2.2. 시료의 결합형태 분석

시료의 결합형태 분석을 위하여 실시된 단계추출실험은 Tessier의 분석법을 바탕으로 수행되었다. 단계추출에 사용된 토양시료는 500 μm 이하의 입도를 갖도록 분쇄하여 준비하였으며, 토양시료 1 g을 원심분리용 튜브에 넣고 추출액을 일정량 투입하여 아래 Table 1의 조건하에 추출실험을 실시하였다. 각 단계별 추출액은 12,000 rpm에서 20분간 원심분리한 후 0.7 μm (GF/F) 유리섬유필터로 여과하여 ICP-OES로 중금속의 농도를 정량화하였다.

#### 3.2.3. 시료의 물성평가

토양시료의 화학적 조성 및 광물형태를 확인하기 위하여 X-ray 회절분석(XRD, X-ray diffraction, D/Max-2200/PC, Rigaku, Japan)을 이용하여 수행하였다. 분석을 위한 토양시료는 5 μm 이하로 분쇄하여 박막시편으로 만들었으며, XRD 회절각의 검출범위는 5°~65°로 설정하였다.

### 3.3. 토양세정처리실험

#### 3.3.1. 세정분급실험

10 mm 이하의 시료 1 kg에 물 1 L를 첨가하고, 철구 500

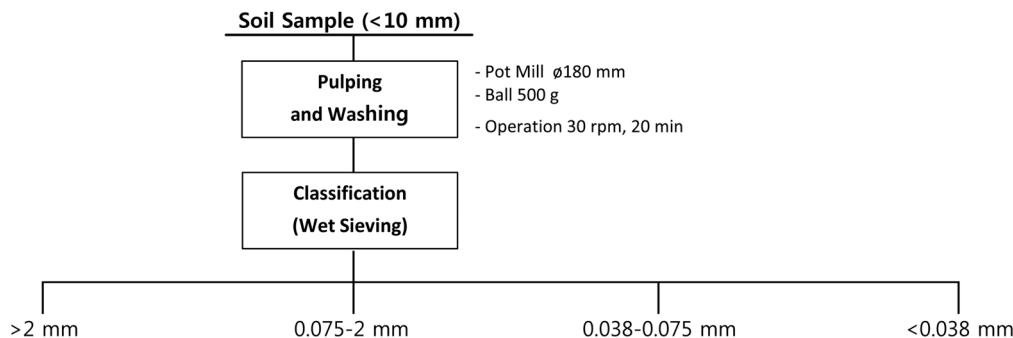


Fig. 2. Separation sequence for the preparation of experiment.

g을 넣은 직경 180 mm 자성포트밀을 이용하여 회전속도 30 rpm으로 20분간 해쇄(pulping)를 실시한 후 2, 0.075, 0.038 mm 표준체를 이용하여 분급을 실시하였다. 그런 다음, 분급된 범위의 각각의 시료에 대하여 농도분석을 실시하여 입도별 비소의 오염농도를 측정하였다. Fig. 2는 세정분급시험의 절차와 순서를 나타내고 있다.

### 3.3.2. 표면분쇄 및 포말부선실험

#### 3.3.2.1. 표면분쇄실험

토양입자의 표면에 물리화학적으로 결합되어 잔류상 형태로 존재하고 있는 비소화합물의 탈리를 위하여 표면분쇄를 실시하였다. 세정분급실험에서 분리된 2-0.075 mm의 토양을 대상으로 토양무게 대비 2.5배의 물을 첨가하고, 철구 4 kg을 넣은 직경 180 mm 자성포트밀을 이용하여 회전속도 15 rpm으로 일정시간 동안 표면분쇄를 실시하였고 시간에 따른 표면분쇄 산물의 변화 및 농도를 측정하였다.

#### 3.3.2.2. 포말부선실험

표면분쇄 처리된 토양슬러리에 다시 일정량의 물을 첨가하여 슬러리의 밀도를 12%에 맞추고, 1 N NaOH와 1 N HCl을 사용하여 pH 7로 조절하였으며, 포수제와 활성제 각각의 첨가량을 변화시키면서 포말부선을 실시한 후, 회수된 부상물(오염물질)과 침강물(정화산물) 각각의 건조중량과 함유된 비소의 농도를 측정하였다. 포말부선에 사용된 부상기는 덴버형(Denver Sub-A type)이었으며, 교반속도는 1,200 rpm, 부상시간 10분을 운전조건으로 수행하였다. 또한, 포말부선의 효율을 향상시키기 위하여 1차 포말부선실험이 끝난 후, 정화산물을 대상으로 동일한 조건에서 2차 포말부선실험(청소부선)을 실시하였다.

#### 3.3.2.3. 부상시약

본 연구에서의 처리대상물질인 비소는 자연상태에서 비소화광물(arsenides), 황화물(sulphides), 산화물(oxides), 그리고

비산염(arsenates) 등 200여 종의 형태로 존재한다.<sup>10,11)</sup> 특히, 선광시설 주변에서는 유효광물의 회수율을 높일 목적으로 시안(CN)을 사용하여 비소화합물을 억제하므로 황화물 또는 산화물 형태의 비소가 많이 농축되는 것으로 알려져 있다. 포말부선실험에 사용되는 시약은 첫째, 황화물로 존재하는 비소를 제거하기 위하여 황화광물의 부유에 일반적으로 사용되는 크산틴염(xanthate)계열의 포수제<sup>12,13)</sup> 가운데, 칼륨 아밀 크산틴산염(potassium amyl xanthate; PAX, C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>OCS<sub>2</sub>K, Hong Yuan Industry & Trade Co., LTP)을 사용하였다. 둘째, 산화물 형태로 존재하는 비소를 제거하기 위해서는 비소산화물 표면을 개질시켜 황화물 형태로 변화시킴으로써 같은 포수제(PAX)의 적용을 받을 수 있도록 하였다. 이때 비소산화물을 비소황화물 형태로 개질시키는 조건제(활성제)로 황화나트륨(sodium sulfide; Na<sub>2</sub>S, Sigma-Aldrich)<sup>14,15)</sup>을 사용하였다. 마지막으로 포수제와 비소황화물 및 개질된 비소산화물에 대한 선택도를 높이기 위해서는 황화물표면에서 크산틴염과의 흡착을 향상시키는 역할을 하는 것으로 보고된 황산제2구리(copper sulfate, CuSO<sub>4</sub>)<sup>16,17)</sup>를 제2의 조건제(활성제)로 사용하였다. 한편, 기포제로는 크산틴염 계열의 부유공정에 주로 사용되는 DF-250 (DowFroth-250; CH<sub>3</sub>(OC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>)<sub>4</sub>OH, American Cyanamid)을 사용하였다.<sup>18,19)</sup>

### 3.3.3. 비소 제거효율 계산

비소의 제거효율은 다음의 식을 이용하여 계산하였다.

$$\text{제거효율(\%)} = \left( \frac{C_c}{F_f} \times 100 \right) \quad (1)$$

여기에서 C, F는 각각 부상물(Concentrate) 및 오염토양(Feed)의 중량분율(%)을 나타내며, c, f는 각각 부상물 및 오염토양의 비소 농도(mg/kg)를 나타낸다.

## 4. 결과 및 고찰

### 4.1. 원시료의 상태 분석결과

#### 4.1.1. 원시료의 오염도

토양시료의 오염도 분석결과 및 우리나라와 중국의 기준

Table 2. Experimental conditions for attrition grinding test

Filling media	Grinding speed	Filling amount of slurry	Operating time
4 kg	15 rpm	Mill volume 5%	2-20 min

**Table 3.** Heavy metal contents and pH values of the 3 soil samples at Huangshi area

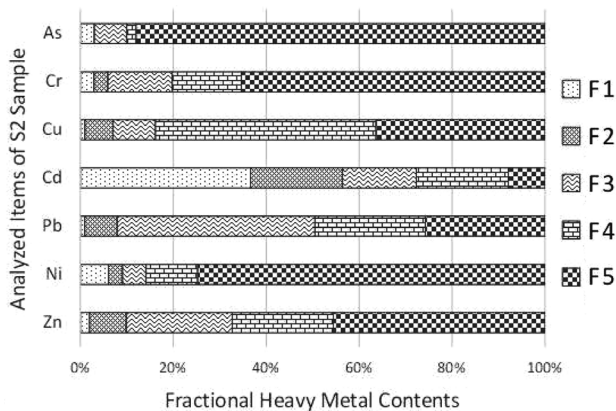
Items	Unit	Soil samples			China	Korea	
		S1 (D)	S2 (P)	S3 (D)	3rd level standard	Warning level standard	Action level standard
pH	-	7.2	6.6	6.5	>6.5	-	-
As	mg/kg	25.9	76.51	10.7	30 (P); 40 (D)	25	75
Cr	mg/kg	58.0	50.3	50.7	400 (P); 300 (D)	5 (Cr <sup>6+</sup> only)	15 (Cr <sup>6+</sup> only)
Cu	mg/kg	112.8	145.2	32.3	400	150	450
Cd	mg/kg	1.1	0.7	0.2	1.0	4	12
Pb	mg/kg	206.9	186.2	39.9	500	200	600
Ni	mg/kg	23.3	17.2	15.0	200	100	300
Zn	mg/kg	156.0	151.0	32.0	500	300	900

\* Note: (P) means paddy field; (D) means dry land.

치를 Table 3에 정리하여 나타냈다. 3개의 혼합시료 가운데 농경지에서 채취한 S2 시료에서 비소함량이 우리나라 토양환경보전법상의 대책기준(75 mg/kg) 및 중국의 3지역 기준(30 mg/kg)을 초과하는 것으로 나타나, 농경지로서 적합하지 않은 것으로 조사되었다. 그밖에 구리(Cu)나 납(Pb)의 경우도 기준치를 넘지는 않으나 비교적 높은 수치를 보여 일반 나대지 보다는 농경지에 대한 중금속의 농축도가 더 큰 것으로 추측하였다.

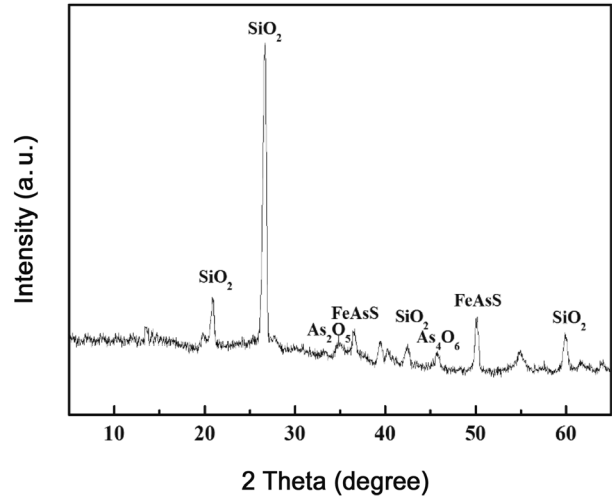
**4.1.2. 단계추출 실험**

비소의 오염도가 우리나라 및 중국의 기준치를 초과하는 것으로 나타난 S2 시료에 대한 중금속의 단계추출실험 결과를 Fig. 3에 나타냈다. 카드뮴을 제외한 모든 중금속이 매우 강한 결합상태인, 4단계(As: 2%, Cr: 15%, Cu: 47%, Pb: 24%, Ni: 11%, Zn: 22%) 혹은 5단계(As: 88%, Cr: 66%,



**Fig. 3.** Classification of heavy metals in S2 soil sample.

\* Note: F1 is exchangeable form; F2 is bound to carbonates; F3 is bound to iron and manganese oxides; F4 is bound to organic matter; F5 is residual (this data derived from the difference between the total amount and the sum of former 4 fractions).



**Fig. 4.** XRD pattern of S2 soil sample.

Cu: 36%, Pb: 26%, Ni: 74%, Zn: 46%)로 나타났으며, 그 합이 비율이 50%를 넘는 것으로 분석되었다. 특히, 기준치를 초과하고 있는 비소의 경우 5단계인 잔류상 형태의 존재 비율이 88%에 달하여 화학적인 용출에 의한 방법으로는 토양으로부터 분리하기가 용이하지 않은 상태인 것으로 판단되었다.

**4.1.3. 물성평가**

대상시료의 XRD 분석결과를 Fig. 4에 도시하였다. 그림에서 보는 바와 같이 석영(quartz, SiO<sub>2</sub>), 황비철석(arsenopyrite, FeAsS), 산화제1비소(arsenic trioxide, As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), 산화제2비소(diarsenic pentaoxide, As<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) 등이 관찰되었다. 이중 비소화합물은 황비철석, 산화제1비소, 산화제2비소의 순으로 나타났다. 비소산화물은 황비철광의 배소(roasting), 구리광의 제련(smelting), 비철금속의 정련(refining) 폐가스 중에서 발생될 수 있는 물질로 알려져 있다.

**4.2. 세정분급실험**

비소 농도 76.51 mg/kg의 S2 혼합시료(Table 3)에 대하여 세정분급실험한 결과를 아래의 Table 4에 정리하여 나타냈다. 입도별 분포는 >2 mm: 1.76%, 0.075-2 mm: 23.66%, 0.038-0.075 mm: 10.14%, <0.038 mm: 64.44%로 분석되었다. 이 때 입도별 오염농도는 각각 9.2, 67.75, 500.62, 14.83

**Table 4.** Size distributional concentrations of arsenic in S2 soil sample

Items	Unit	S2 composite	Classification (mm)			
			>2	0.075-2	0.038-0.075	<0.038
Size distribution	wt%	100	1.76	23.66	10.14	64.44
Concentration	As-mg/kg	76.51	9.20	67.75	500.62	14.83
Content Ratio	As-%	100	0.21	20.95	66.35	12.49

mg/kg으로 확인되었다. 비표면적이 상대적으로 큰 <0.038 mm의 토양의 오염농도가 오히려 낮게 나타난 이유는 논토양의 미세입자(실트 및 점토)가 선광 및 제련시설로부터 직접적인 비산 또는 강우와 같은 유체의 흐름에 따른 토사유출과 같은 중금속 오염물질의 확산기작에 대한 일종의 차단효과로 작용하였을 가능성이 있는 것으로 추정하였다. 국내 장항제련소 주변 비소오염의 경우에서도 상하층을 자주 갈아엎는 밭토양은 미세입자로 갈수록 높은 오염수치를, 갈아엎지 않는 논토양의 경우는 미세입자로 갈수록 낮은 오염수치를 나타낸 것으로 보고된 바 있다.<sup>20)</sup>

기준치 이하로 나타난 >2 mm의 토양과 <0.038 mm의 토양은 재활용할 수 있도록 하고, 오염농도가 약 500 mg/kg으로 가장 높게 나타났으나 전체 토양에서 차지하는 비율이 작은 0.038-0.075 mm의 토양은 별도로 분리하여 처리대상에서 제외하였다.

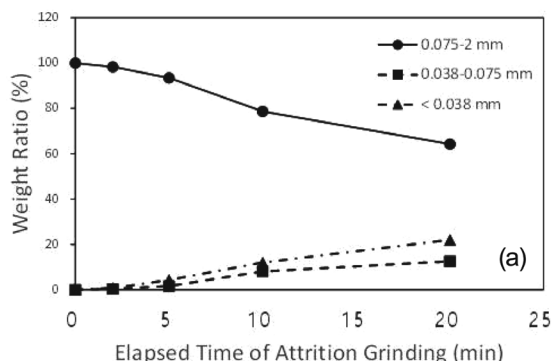
### 4.3. 표면분쇄 및 포말부선실험

#### 4.3.1. 표면분쇄실험

세정분급실험 결과로부터 처리대상으로 선정된 0.075-2 mm의 토양에 대하여 표면분쇄실험을 수행하였다. 분쇄시간의 경과에 따른 입도의 변화 및 입도별 비소농도의 변화에 대하여 분석한 결과를 Fig. 5에 나타냈다. 토양입도의 변화는 표면분쇄 시간이 경과할수록 원시료(parent fragments)의 입도인 0.075-2 mm의 비율이 점차 감소하였고, 분쇄되어 발생되는 입자(progeny fragments)인 0.038-0.075 mm와 <0.038 mm의 입도비율이 점진적으로 증가하는 것이 관찰되었다.

입도별 비소농도의 변화는 토양입도 0.075-2 mm의 경우, 비소 오염농도는 시간이 증가할수록 점진적으로 감소하는 경향을 나타냈고, 표면분쇄 산물인 0.038-0.075 mm와 <0.038 mm의 입도에서는 초기에는 비소농도가 급격하게 증가하였으나 5분 경과 이후에는 감소하는 것으로 나타났다.

표면분쇄 시간 5분일 때의 토양입도별 중량분율이 0.075-2 mm: 93.45 wt%, 0.038-0.075 mm: 1.63 wt%, <0.038 mm: 4.28 wt%이었고, 이때의 비소농도는 각각 15.62, 457.86, 981.66 mg/kg으로 나타났다. 따라서 원시료에 대한 표면분쇄 산물의 중량분율 6~7%일 때의 농도차가 가장 크게 나



타하므로 오염물질의 탈리효과가 가장 큰 시간인 5분을 표면분쇄의 최적조건으로 선정하였다. 이는 이전 연구에서 국내 장항제련소 비소오염토양을 대상으로 실험한 경우와 유사한 결과로서 모스(Mohs) 경도 7인 석영(SiO<sub>2</sub>)이 토양의 주성분을 이루는 것에 기인하는 것으로 추정하였다. 따라서 Bonds의 이론<sup>21)</sup>에 따른 동일한 분쇄일지수(W<sub>i</sub>, work index)를 기준으로 중국의 연구대상지역에서도 표면분쇄공정이 효과적으로 적용될 수 있을 것으로 판단할 수 있었다.

#### 4.3.2. 포말부선실험

##### 4.3.2.1. 포수제의 사용량에 의한 영향

비소황화물을 소수화함으로써 친수성인 토양입자와의 부유특성차이를 부여하기 위해 사용된 포수제 PAX의 사용 농도에 따른 침강물(정화산물)의 비소농도 및 제거율 변화를 Fig. 6에 나타냈다. 이미 알려진 것처럼 순수 황비철석의 등전점(IEP, isoelectric point)은 pH 4-5 범위에 위치하게 되고, 따라서 일반적으로 포수제로 사용되는 음이온 계면활성제인 올레인산 나트륨(SO, sodium oleate; C<sub>17</sub>H<sub>33</sub>COONa)이나 황산 도데실 나트륨(SDS, sodium dodecylsulfate; CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>10</sub>CH<sub>2</sub>OSO<sub>3</sub>Na)의 경우, pH 5 이상의 조건에서는 정전기적 반발력 때문에 황비철석의 표면을 소수성화하는데 효과적으로 작용하기 어렵다고 판단하였다. 또한 앞선 Table 3에서 나타

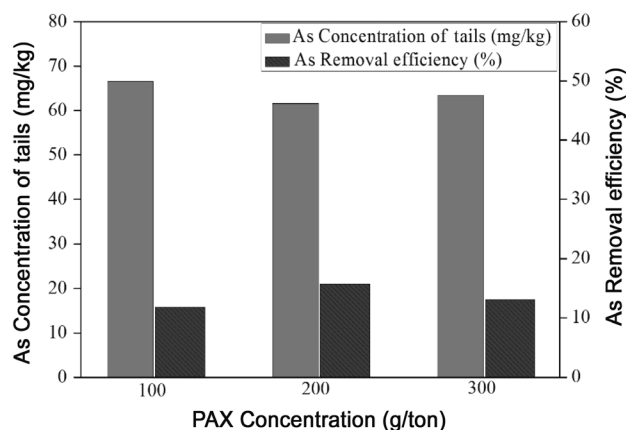


Fig. 6. Arsenic contents of tails (cleaned soil) and removal efficiency in different PAX dosage.

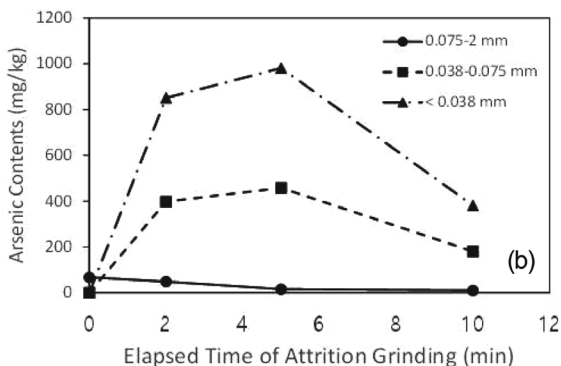


Fig. 5. Effect of attrition grinding time on (a) soil particle size and (b) arsenic contents.

낸 바와 같이 대상시료인 S2의 pH는 6.6으로써 중성범위를 가지므로 보다 넓은 범위에서 황화물을 소수화할 수 있는 것으로 보고된<sup>22)</sup> PAX를 선택하였다. 정전기적 인력에 의한 물리흡착을 하는 SO나 SDS와는 달리 PAX는 크산틴염 이온(X)이 화학흡착 반응을 하므로 보다 안정적인 포수효과를 기대할 수 있을 것으로 추정하였다.

PAX 사용량 100, 200, 300 g/ton의 조건일 때 각각 침강물의 비소농도는 66.5, 61.6, 63.5 mg/kg로 분석되었으며, 이때의 비소의 제거 효율은 각각 11.83, 15.75, 13.11%로 나타나, PAX의 사용량 200 g/ton의 조건에서 포말부선 효율이 가장 높은 것으로 확인되었다. PAX 사용량에 있어 이전 연구인 장항제련소 비소오염토양을 이용한 결과와 유사한 경향<sup>23)</sup>을 나타냈으나 그 효율에 있어서는 다소 낮은 것으로서 현장적용의 용이성을 목적으로 pH를 7로 한정하는 것에 기인하는 것으로 판단할 수 있었다.

4.3.2.2. 제1의 조건제 첨가에 의한 영향

비소산화물의 표면을 개질하여 비소황화물로 만들기 위하여 첨가된 제1의 조건제 Na<sub>2</sub>S의 사용 농도에 따른 침강물(정화산물)의 비소농도 및 제거율을 Fig. 7에 나타냈다. Na<sub>2</sub>S 사용량 100, 200, 300 g/ton의 조건일 때 각각 침강물의 비소농도는 55.1, 52.3, 56.8 mg/kg으로 분석되었으며, 이때의 비소의 제거 효율은 19.45, 27.97, 26.01%로 나타나, Na<sub>2</sub>S의 첨가량 200 g/ton의 조건에서 포말부선 효율이 가장 높은 것으로 확인되었다.

포수제 PAX 만을 사용하였을 경우보다 제1의 조건제 Na<sub>2</sub>S를 추가로 첨가한 경우, 포말부선 효율이 평균 13.6%에서 24.5%로 약 11% 가량 상승하였다. 토양시료에서 확인된 산화제1비소(As<sub>4</sub>O<sub>6</sub>) 및 산화제2비소(As<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)가 황화물화된 것에 기인하는 것으로 추정하였다. 이는 황이온(S<sub>2</sub>)이 비소산화물의 표면에 황화물 층을 형성함으로써 크산틴염과의 선택적 상호작용을 향상시키는 것으로 보고된 Garip 등<sup>24)</sup>의 기존 연구와 그 맥락을 같이 하는 것으로 판단하였다.

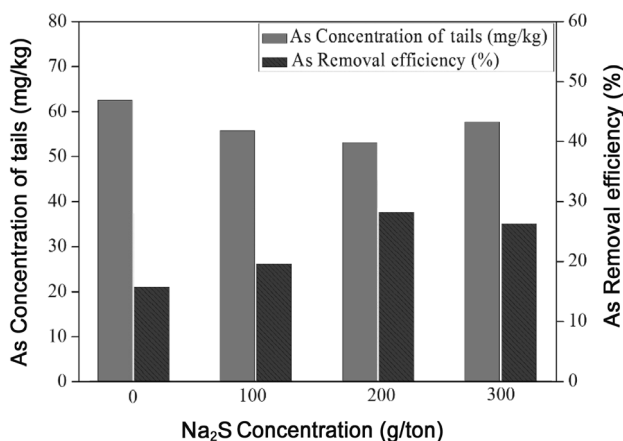


Fig. 7. Arsenic contents of tails (cleaned soil) and removal efficiency in different on Na<sub>2</sub>S dosage.

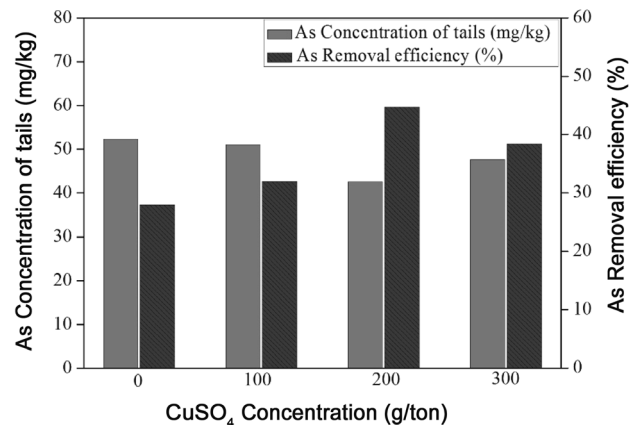


Fig. 8. Arsenic contents of tails (cleaned soil) and removal efficiency in different on CuSO<sub>4</sub> dosage.

4.3.2.3. 제2의 조건제 첨가에 의한 영향

비소화합물(비소황화물 및 개질 비소황화물)과 포수제 간의 선택도를 향상시키기 위하여 첨가된 제2의 조건제 CuSO<sub>4</sub>의 사용농도에 따른 침강물(정화산물)의 비소농도 및 제거율을 Fig. 8에 나타냈다. CuSO<sub>4</sub> 첨가량 100, 200, 300 g/ton의 조건일 때 각각 침강물의 비소농도는 51.1, 42.6, 47.6 mg/kg으로 분석되었으며, 이때의 비소 제거 효율은 31.97, 44.74, 38.44%로 나타나, CuSO<sub>4</sub>의 첨가량 200 g/ton의 조건에서 포말부선 효율이 가장 높은 것으로 확인되었다.

포수제 PAX 만을 사용하였을 경우 및 제1의 조건제 Na<sub>2</sub>S를 추가로 첨가한 경우와 비교하여 포말부선 효율이 각각 평균 약 25%와 14% 가량 상승하는 것을 확인하였다. Wang 등<sup>25)</sup>기존 연구결과들에서 보고된 바와 같이 본 연구에서도 구리 이온(Cu<sup>2+</sup>)이 황화광물을 황산화시켜 포수제와의 반응을 향상시킬 수 있는 것으로 판단하였다. 하지만, 제1의 조건제 및 제2의 조건제를 사용하였음에도 정화기준에 만족하는 결과를 얻지 못하였기 때문에 비소의 제거효율을 높이기 위하여 추가적으로 2차 포말부선, 즉 청소부선을 실시하였다. 또한 보다 낮은 pH 조건(pH 3-4)에서 황비철석의 소수화가 보다 활발하게 진행되어 조건제의 효율을 높일 수 있었으나 그 차이가 비교적 크지 않아 조건제의 사용만으로는 규제치를 만족시킬 수 없다는 결론을 얻은 이전 연구결과<sup>26)</sup>를 참고하여 pH 조건 변화 없이 2차 포말부선을 수행하였다.

4.3.2.4. 청소부선에 의한 영향

앞선 포수제, 제1의 조건제, 제2의 조건제에 의한 영향관계에서 구한 최적조건(PAX, Na<sub>2</sub>S, CuSO<sub>4</sub> 각 200 g/ton)을 이용하여 1차 포말부선을 실시하여 1차 침강물(정화산물)을 얻고, 이 침강물을 대상으로 같은 조건으로 청소부선(2차 포말부선)을 실시하였다. 이는 기존의 선광공정에서 조선(rougher flotation) 이후에 부선시약의 종류 및 첨가량을 달리해서 정선(cleaner flotation)을 실시하는 과정과 유사하나, 본 연구에서는 정화처리 조건을 단순화하기 위하여 1차 포

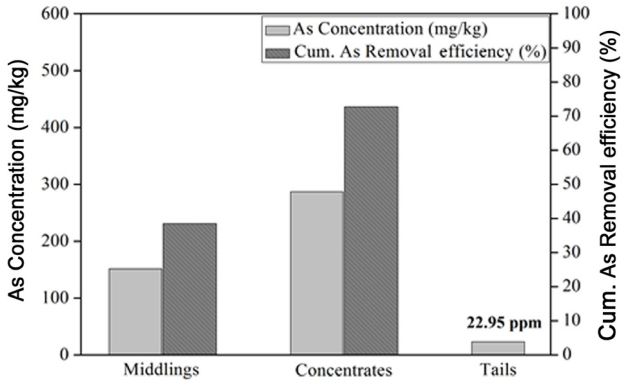


Fig. 9. Arsenic contents and removal efficiency of the each product (middlings, concentrates and tails) in froth flotation.

말부선과 동일한 조건에서 2차 포말부선인 청소부선을 실시하였다. Fig. 9는 1, 2차 포말부선에 의해 산출된 부상물(1차; middlings, 2차; concentrates) 및 침강물(정화산물)의 비소 농도 및 제거율을 나타내고 있다. 1차 부상물, 2차 부상물 및 침강물의 비소 농도는 각각 151.43, 287.23 및 22.95 mg/kg으로 측정되어 정화산물인 침강물의 농도(22.95 mg/kg)가 정화기준인 25 mg/kg 이내에 도달하였음을 확인하였다. 이 과정을 통해서 얻은 비소 제거 효율은 1차 포말부선 38.47% 그리고 청소부선 72.74%으로 산출되었다.

## 5. 결론

본 연구에서는 중국에 소재한 선광·제련시설 주변의 토

양에 강한 결합상태로 존재하고 있는 비소의 제거를 위하여 세정분급, 표면분쇄 및 포말부선의 연계처리에 대한 현장적용 가능성을 확인하였다. 4가지 입도별 세정분급을 통하여 오염기준치 이하에 해당하는 토양을 선별함으로써 정화처리대상을 감소시킬 수 있었고, 표면분쇄를 이용하여 88% 이상 잔류상 형태로 토양의 표면에 강하게 결합하고 있는 비소화합물을 효과적으로 탈리시킬 수 있었다. 아울러, 탈리된 비소화합물에 2종의 조건제를 사용하여 선택도를 부여함으로써 포말부선의 효율을 증가시켜 토양입자와 효과적인 분리를 할 수 있었다. 실험과정별 결과는 다음과 같으며 단계별 물질수지를 Fig. 10에 도시하였다.

1) 세정분급처리를 통하여 >2, 0.075-2, 0.038-0.075, <0.038 mm의 4가지 입도별 구간으로 나누었고, 그 가운데 오염농도가 기준치 이하인 >2 mm와 <0.038 mm의 토양은 이 세정분급처리 과정에서 1차 회수하여 재활용토양으로 분류하였다. 또한 농도가 500 mg/kg으로 높으나 그 양이 작은 0.038-0.075 mm (10.14 wt%)의 토양은 경제성을 고려하여 부산물로 제외시켰다.

2) 농도가 높으며 중량비율이 높은 0.075-2 mm의 토양을 대상으로 표면분쇄를 실시한 결과 분쇄시간 5분, 중량분율 6~7%일 때 가장 높은 탈리효율을 보였고, 이때 탈리된 입자의 최대 농도는 981.66 mg/kg에 달해 산 또는 염기 등의 세척제를 사용하지 않고 잔류상 형태의 강한 결합을 갖고 있는 비소화합물을 토양입자로부터 효과적으로 탈리할 수 있었다.

3) 부선시약의 종류 및 첨가량은 표면분쇄 과정에서 탈

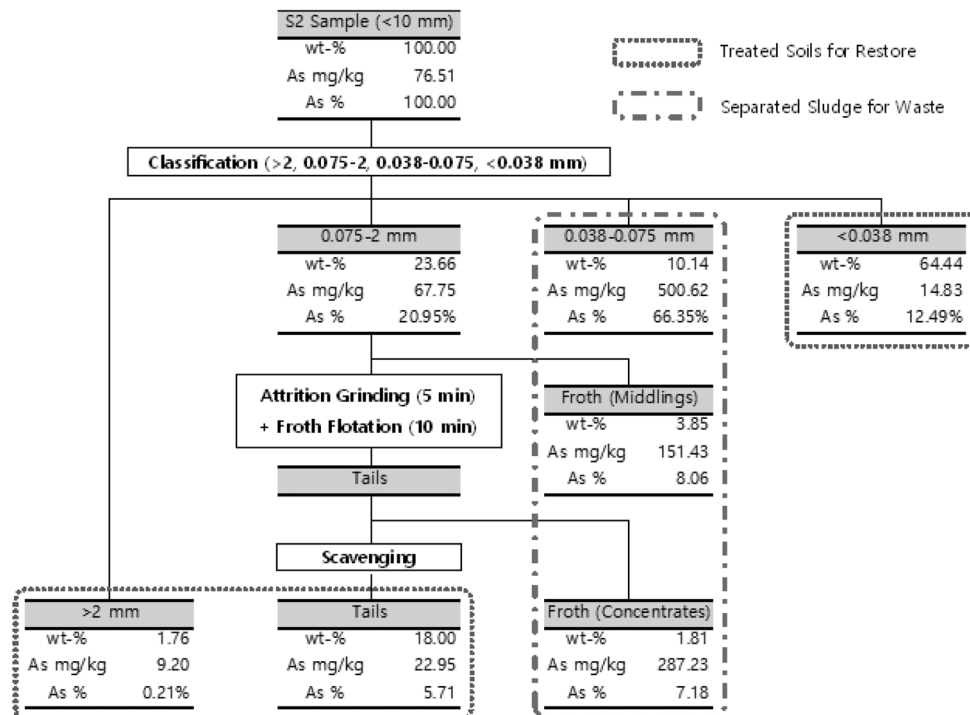


Fig. 10. Mass balance of overall process.



리된 비소를 토양으로부터 제거하는 효율에 많은 영향을 미치는 것으로 나타났다. 비소산화물의 표면을 개질하기 위한 황화나트륨( $\text{Na}_2\text{S}$ )과 포수제와의 친화도를 높이기 위한 황산제2구리( $\text{CuSO}_4$ )를 함께 사용함으로써 황화물 또는 산화물의 복합적인 형태로 존재하는 비소화합물의 제거 효율을 높일 수 있었다.

4) 초기농도 76.51 mg/kg의 비소 오염토양으로부터 회수된 처리토양은 세정분급을 통한 >2, <0.038 mm의 토양과 포말부선을 통한 최종침강물(tails) 이었고, 각각의 중량분율은 1.76, 64.44 그리고 18.00 wt%로 합계 84.2 wt%이었다. 이때의 농도는 각각 9.20, 14.83 및 22.95 mg/kg이었으며, 최종적으로 회수된 이 3가지 처리토양의 평균 비소농도는 16.45 mg/kg로 산출되어 재활용이 가능한 것으로 판단하였다.

5) 반면, 2차례의 포말부선으로 제거된 부산물은 1차 부상물(middlings), 2차 부상물(concentrates)로서 각각의 중량분율은 3.85, 1.81 wt%로 나타났고, 앞선 세정분급공정에서 제외된 0.038-0.075 mm의 토양과의 합계는 15.8 wt%이었다. 이렇게 제거된 3가지 부산물의 평균 비소농도는 391.1 mg/kg으로 산정되었다.

## Acknowledgement

본 연구는 환경기술 국제공동 현지 사업화 지원사업(과제 번호: 2014000750001)의 사업비 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

KSEE

## References

- Zhang, J. H., Yang, M. H. and Xu, Y. N., "Analysis on impaction of heavy metal abundance in fluvial sediment of gold mining district," *J. Gold*, **29**(1), 49~51(2008).
- Chen, G. G., Liang, X. H. and Zhou, G. H., "Grade division method for soil geochemical contamination and its application," *J. Geol. China*, **38**(6), 1631~1639(2011).
- Kim, E. J. and Baek, K. T., "Effect of metal speciations on heavy metal removal from contaminated soils," *J. Korean Soc. Environ. Anal.*, **17**(2), 88~94(2014).
- Moon, D. H., Lee, J. R., Wazne, M. and Park, J. H. "Assessment of soil washing for Zn contaminated soils using various washing solutions. *J. Ind. Eng. Chem.*, **18**(2), 822~825(2012).
- Kim, J. D., "Extraction characteristics of heavy metals for soil washing of mine tailing-contaminated soil according to particle size distribution," *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **19**(1), 98~104(2008).
- Francioli, D. M., "Effect of operation variables on ball milling," *Escola Politecnica, Universidade Federal do Rio de Janeiro*, pp. 10~12(2015).
- Shin, Y. J., Park, S. M., Yoo, J. C., Jeon, C. S., Lee, S. W. and Baek, K. T., "A new approach for remediation of As-contaminated soil: ball mill-based technique," *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **23**(4), 3963~3970(2016).
- Vanthuyne, M. and Maes, A., "The removal of heavy metals from contaminated soil by a combination of sulfidisation and flotation," *Sci. Total Environ.*, **290**(1-3), 69~80(2002).
- Choi, J. H., Lee E. S., Choi, S. Q., Lee, S. W., Han, Y. S. and Kim, H. J., "Arsenic removal from contaminated soils for recycling via oil agglomerate flotation," *Chem. Eng. J.*, **285**, 207~217(2016).
- Smedley, P. L. and Kinniburgh, D. G., "A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural water," *Appl. Geochem.*, **17**(5), 517~568(2002).
- Lee, W. C., Jeong, J. O., Kim, J. Y. and Kim, S. O., "Characterization of Arsenic Immobilization in the Myungbong Mine Tailing," *Econ. Environ. Geol.*, **43**(2), 137~148(2010).
- Wang, X. H. and Frossberg, K. S. E., "Mechanisms of pyrite flotation with xanthate," *Int. J. Miner. Proc.*, **33**(1-4), 275~290(1991).
- Richardson, P. E., Stout III, J. V., Proctor, C. L. and Walker, G. W., "Electrochemical flotation of sulfides: Chalcocite-ethylxanthate interactions," *Int. J. Miner. Proc.*, **12**(1-3), 73~93(1984).
- Herrera-Urbina, R., Sotillo, F. J. and Fuerstenau, D. W., "Effect of sodium sulfide additions on the pulp potential and amyl xanthate flotation of cerussite and galena," *Int. J. Miner. Proc.*, **55**(3), 766~771(1999).
- Irannajad, M., Ejtemaei, M. and Gharabaghi, M., "The effect of reagents on selective flotation of smithsonite-calcite-quartz," *Miner. Eng.*, **22**(9-10), 766~771(2009).
- Finkelstein, N. P., "The activation of sulphide minerals for flotation: a review," *Int. J. Miner. Proc.*, **52**(2-3), 81~120(1997).
- Chandra, A. P. and Gerson, A. R., "A review of the fundamental studies of the copper activation mechanisms for selective flotation of the sulfide minerals, sphalerite and pyrite," *Adv. Colloid Interf.*, **145**(1-2), 97~110(2009).
- Harris, G. H. and Jia, R., "An improved class of flotation frothers," *Int. J. Miner. Proc.*, **58**(1-4), 35~43(2000).
- Harvey, P. A., Nguyen, A. V., Jameson, G. J. and Evans, G. M., "Influence of sodium dodecyl sulphate and Dowfroth frothers on froth stability," *Miner. Eng.*, **18**(3), 311~315(2005).
- Hyundai E&C, "Development of optimized technology for remediation of soils contaminated with heavy metals by using soil washing process," Research Report(173-092-014), Korea Ministry of Environment, pp. 98~101(2012).
- Bond, F. C., "General aspects of comminution: history," *Mineral processing handbook, Society of Mining Engineers*, pp. 1~4(1985).
- Valdivieso, A. L., Escamilla, C. O., Song, S., Baez, I. L. and Martinez, I. G., "Adsorption of isopropyl xanthate ions onto

- arsenopyrite and its effect on flotation,” *Int. J. Miner. Proc.*, **69**, 175~184(2003).
23. Lee, E. S., “Development of a flotation process for arsenic removal from contaminated soils,” Thesis of master degree, Dep. Miner. Res. Ene. Eng., Chonbuk Nat. Univ. pp. 26~27 (2015).
  24. Garip, F. and Ozdag, H., “The adsorption of potassium ethyl xanthate on pyrite and effect of Na<sub>2</sub>S on the concentration of xanthate ion in the potassium ethyl xanthate solution,” *Int. J. Miner. Proc.*, **55**, 129~137(1998)
  25. Wang, X. H., Forsberg, K. S. E. and Bolin, N. J., “I. The stability of iron-xanthates,” Thermodynamic calculations on iron-containing sulphide mineral flotation systems, *Int. J. Miner. Proc.*, **27**, 1~19(1989).
  26. Choi, J. H., Park, K. Y., Hong, J. S., Park, H. H. and Kim, H. J., “Arsenic removal from mine tailings for recycling via flotation,” *Mat. Trans.*, **54**(12), 2291~2296(2013).