

전기화학적 환원을 이용한 심해저 망간단괴내 유가금속 침출연구

손정수 · 박경호¹⁾ · 한국남²⁾

1. 서론

심해저 망간단괴는 수심 3,000 - 5,000 m의 심해저면에 부존되어 있는 광물자원으로 약 40여종 이상의 구성성분 중에는 망간, 니켈, 코발트 등의 전략금속들이 포함되어 있으며 하와이 동남부 Clarion-Clipperton지역에 120억 - 540억톤 정도가 부존되어 있는 것으로 추정하고 있다. 심해저 망간단괴로부터 이들 유가금속을 침출시키는 제련공정에는 환원배소-암모늄침출법, 큐프리온-암모늄침출법, 염화배소-수침출법, 고온고압-황산침출법, 용련-황화침출법 등이 있으며 이중 습식 침출법에서는 Ni, Cu, Co 등 유가금속의 추출율을 높이기 위하여 환원제로 FeCl₂, SO₂, CO, 탄수화물 등을 사용하고 있다. 환원제를 사용하여 침출하는 경우, 별도의 시약비용이 추가되고 환원제 사용에 따른 환경오염 가능성이 있으며 또한 침출시 환원제가 산화되어 침출용액 중에 포함되므로 침출 후의 분리, 회수공정이 복잡해지는 문제가 있다.

따라서 본 연구에서는 환원제의 사용으로 인해 수반되는 문제를 최소화하며 아울러 유가금속의 추출율을 높이기 위한 방법으로 망간단괴내 이산화망간(MnO₂)을 전기화학적 방법으로 환원시킨 뒤 침출시키는 방법을 검토하였다. 이때 전기화학적 환원시 환원전류의 세기, 환원시간, 전해용액에 따른 망간단괴의 환원 거동을 살펴보고 전기화학적 환원반응을 거친 망간단괴 시료의 유가금속 침출율을 조사하였으며 이를 전기화학적 환원없이 황산 침출한 경우의 유가금속 침출율과 비교하였다.

2. 시료 및 실험방법

망간단괴 시료는 태평양 클라리온-클리퍼톤 해역(C-C Zone)의 심해저(수심 4,500 - 5,000 m)에서 채취한 것으로 이를 Ball Mill로 건식분쇄하여 - 30 mesh 산물을 분리한 뒤 조립산물은 재분쇄하여 시료 전체를 30 mesh이하로 만든 후 대기중에서 건조하였다. 망간단괴내 MnO₂를 환원시키기 위한 작업전극(working electrode)은 탄소분말과 망간단괴 분말(0.1 - 3 g) 1:1 혼합물을 전해액으로 반죽한 뒤 가압하여 제조하였으며 전극과 전해액 사이에는 polypropylene 막(pore size : 0.1 - 40 μm)을 설치하였다. 기준전극(reference electrode)은 Calomel 전극(0.242 V vs. N.H.E)을 사용하였으며 상대전극(counter electrode)은 반응면적이 넓은 망사형 백금을 사용하였다. 전기화학적 환원실험은 300 ml 용량의 전해조에서 행하였으며 환원반응 후 전해셀을 해체하여 작업 전극내 망간단괴 분말을 회수, 침출실험의 시료로 사용하였다.

주요어 : 망간단괴, 전기화학, 환원, 침출

1) 한국자원연구소 활용연구부

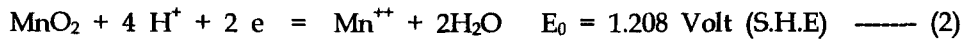
2) Department of Materials and Metallurgical Engineering, South Dakota School of Mines and Technology, U.S.A

전기화학실험에 사용된 기기는 EG&G Princeton Applied Research(PARC)사의 모델 273A potentiostat /galvanostat을 사용하였으며 전기화학 실험의 제어와 데이터 수집은 EG&G PARC사의 M352 SoftCorr II 소프트웨어를 사용하였다.

전기화학 실험에 사용한 전해액은 5 M NH₄Cl, 2M KOH, 2M H₂SO₄이었으며 침출 실험은 황산 및 탄산암모니아 용액 100 ml를 반응조에 넣고 온도를 60 ℃로 가열한 후 환원반응을 거친 망간단괴 0.1 g을 넣고 150 rpm으로 교반하면서 1시간 반응시켰다. 침출반응후 각 금속의 침출율은 원자흡광분석기를 사용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 제조한 망간단괴 전극의 환원거동을 살펴보기 위한 실험으로 초당 0.5 mV의 환원전압을 가하는 potentiodynamic 실험을 행하여 전압변화에 따른 환원전류의 변화를 나타낸 것으로 망간산화물의 환원반응은 다음 식 (1)이나 (2)로 진행되는데 본 실험에서는 식(1)의 반응이 진행된다는 것을 알 수 있다.



식 (1)의 반응으로 생성된 MnOOH는 계속적으로 식(3)의 환원반응을 거쳐 MnO·H₂O로 변화하게 되며 이는 약산이나 약알칼리 용액에서 쉽게 용해되므로 망간단괴로부터 유가금속의 침출이 용이하게 된다.



그림 2는 5 M NH₄Cl, 2 M KOH, 2 M H₂SO₄ 용액을 전해액으로 사용하여 전기화학적 환원실험을 행한 것이다. 1 mA 전류를 6 - 12 시간 흘려주었을 때 방전시간에 따른 환원전압의 변화를 조사하였는데(galvanostatic experiment) 그림에서 보는 바와 같이 황산 2몰 용액에서는 평형전위가 약 1.1 Volt 부근에서 나타남을 알 수 있다. 이 경우 망간단괴내 이산화망간(MnO₂)의 환원반응이 앞의 식(3)에 따라 진행된다는 것을 의미한다. 세 용액 모두 초기 환원반응에서는 전압의 급격한 변화없이 전류가 흐르는 것을 알 수 있는데 이는 식(1),(2),(3)의 반응이 일어나 Mn⁺⁴ 이온이 Mn⁺² 이온으로 변화됨을 나타내고 있는 것이다.

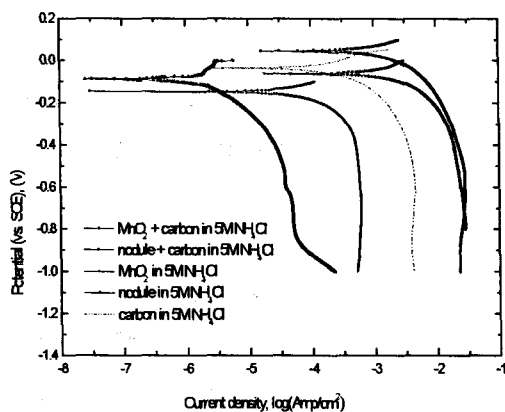


Fig. 1 Polarization behavior of manganese nodule in 5M NH₄Cl at 23°C.
(scan rate: 0.5 mV/sec)

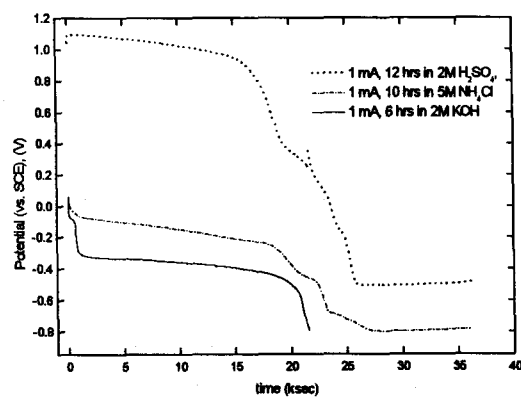


Fig. 2 Comparison of galvanostatic tests in various solutions

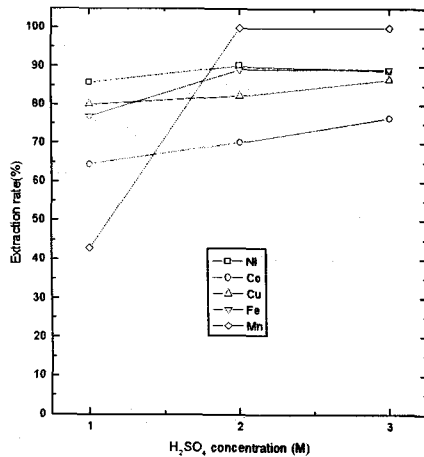


Fig. 3 Effect of H₂SO₄ concentration (M) on metals extraction after applying reduction current (1 mA, 6 hrs)

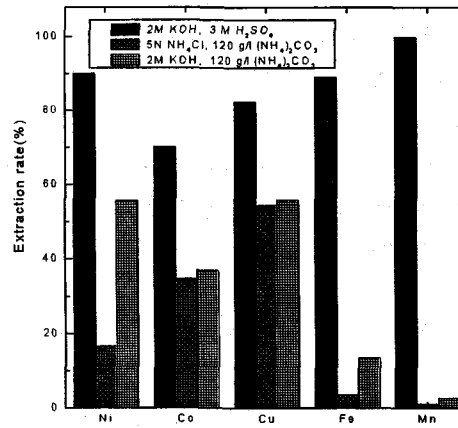


Fig. 4 Comparison of metal extraction in various solution after electrochemical reduction.

그림 3은 앞의 galvanostatic 실험결과로부터 망간산화물의 환원이 충분히 진행되었다고 판단되는 전류세기 1 mA의 환원실험을 거친 망간단괴를 대상으로 황산농도를 변화시키면서 추출실험을 행한 결과이다. 망간의 경우 직접 황산침출시의 결과에 비해 10배(9.1%→100%) 정도 추출되었으며 코발트의 경우 약 2.5배(28.2%→70.2%)의 추출을 증가가 나타났다. 전기화학적 환원을 행한 뒤 망간단괴를 고농도의 황산으로 침출시키는 경우 코발트의 침출율은 높일 수 있지만 망간 및 철의 침출율도 함께 증가하므로 니켈, 구리 및 코발트의 선택적 침출은 어렵다는 것을 알 수 있다.

그림 4는 2M KOH를 전해액으로 사용하여 전기화학적 환원을 시킨 뒤 황산 3몰 용액으로 침출시킨 망간단괴의 유가금속 침출율과 탄산암모니아[(NH₃)₂CO₃] 120 g/l (pH=8.97)를 사용하여 침출한 결과를 비교한 것이다. 전기화학적 환원후 암모니아 용액에서 망간단괴를 침출시킨 경우 니켈, 코발트, 구리의 추출율은 황산 3몰 용액의 경우에 비해 다소 낮게 나타났지만 철과 망간의 침출율이 매우 낮게 나타남을 알 수 있다. 철은 FeOOH로 침전되며 망간은 Mn⁺⁴가 Mn⁺²로 환원된 후 MnCO₃로 침전되므로 유가금속으로부터 철과 망간을 분리하는 선택적 침출이 가능함을 보여준다.

참고문헌

- 1) B.W. Haynes, et al., "Pacific Manganese Nodules : Characterization and Processing", Res. Report, Bumines-B-679;No. PB 86-15019/GAR, 55 p, 1985
- 2) K. Miyazaki, et al. "Treatment of Manganese Nodules", US PAT. 4,548,684, 1985
- 3) A. Kozawa & R.A. Powers, "Cathodic Reduction of β -MnO₂ and γ -MnO₂ in NH₄Cl and KOH Electrolytes", Electrochem. Tech. 5(11-12), pp. 535-542, 1967
- 4) 정현생 외, "심해저 망간단괴 처리기술 기초조사 연구", 한국자원연구소 연구보고서 KR-92-(B)-24, 1992