

망간團塊 製鍊 시 金屬系 廢資源의 處理†

*朴庚鎬 · 南哲祐 · 金洪仁 · 朴珍泰

韓國地質資源研究院 資源活用素材研究部

Treatment of Metal Wastes with Manganese Nodules†

*Kyung-Ho Park, Chul-Woo Nam, Hong-In Kim and Jin-Tae Park

Korea Institute of Geoscience & Mineral Resources, Yuseong-gu, Daejeon, 305-350, Korea

Abstract

Deep-sea Manganese nodules was treated with reduction-smelting process with adding the spent Ni-Cd battery or the cobalt contained spent catalyst for recovery of nickel and cobalt metals. The nickel in the spent Ni-Cd battery could be recovered by adding 5% coke as a reducing agent regardless of the amount of battery added. However, to recover cobalt from the spent catalyst, it is require to add more coke for reduction of cobalt oxide in the catalyst. The treatment of metal wastes with manganese nodules can contribute to lower the cost for the processing of nodules and to facilitate the recycling of metal wastes.

Key words : Manganese nodules, spent Ni-Cd battery, spent catalyst, reduction-smelting

요 약

망간단괴 용융환원 시 철과 니켈을 주로 함유하고 있는 Ni-Cd 폐전지와 코발트 등을 함유한 석유화학 폐촉매를 대상으로 첨가 원료로서의 사용 가능성을 검토하였다. Ni-Cd 폐전지의 경우 망간단괴와의 첨가비에 관계없이 5% 코크스 첨가 시, 주회수 대상 금속인 니켈을 전량 합금상으로 회수할 수 있었다. 한편 폐촉매의 경우 폐촉매의 첨가비가 증가할수록 많은 환원제가 필요한데 이는 폐촉매 중의 코발트가 산화물 형태로 존재하여 이를 환원하기 위한 환원제가 필요하기 때문이다. 본 방법은 금속계 폐자원을 처리하고 동시에 유기금속을 회수할 수 있는 방법으로 향후 망간단괴 개발의 상용화 시 경제성을 증대시키고 폐자원의 재활용에 기여할 것이다.

주제어 : 망간단괴, Ni-Cd 폐전지, 폐촉매, 용융환원

1. 서 론

인류의 공동유산으로 일컬어지는 심해저 망간단괴는 2010년 후반부에 상용화가 기대되는 미래의 광물자원으로 우리나라도 이의 개발을 위하여 2002년 8월 태평양 공해상에 7.5만km²의 독점적 개발광구를 확보하였고 이의 상용화를 위한 기술개발을 진행중에 있다. 망간단괴의 유망제련방법 중의 하나인 용융환원-침출법은 환경친화적이고 망간의 회수가 용이하기 때문에 가장 유망한 제련법으로 알려져 있다. 이 방법은 구리 니켈 그리

고 코발트 등의 유기금속들을 망간과 분리하는 환원용융의 건식공정과 분리된 유기금속들의 혼합물을 분리, 회수하는 습식공정으로 이루어진다. 용융제련의 경우 습식제련과 달리 사용 가능한 원료 광석의 성분 범위가 넓고 비교적 안정적인 조업이 이루어지게 되므로 망간단괴에 함유된 유기금속들을 함유한 스크랩 등의 폐자원에 대한 처리도 가능할 것으로 사료된다. 따라서 본 연구에서는 철과 니켈을 주로 함유하고 있는 Ni-Cd 폐전지와 코발트 등을 함유한 석유화학 폐촉매를 대상으로 망간단괴 용융환원 제련 시 첨가원료로서의 사용 가능성을 검토하였다.

† 2005년 5월 24일 접수, 2005년 6월 28일 수리

*E-mail: khpark@kigam.re.kr

2. 실험재료 및 방법

2.1. 시료

본 실험에서 사용한 망간단괴 시료는 태평양 C-C Zone에서 채취한 것으로 대기에서 자연 건조한 것이며 Ni-Cd 폐건전지는 증류법에 의하여 카드뮴을 제거, 회수하고 남은 잔사중에서 니켈 함량이 높은 양극을 선별하여 사용하였다. 폐촉매는 CMB (Cobalt Manganese Bromide)로 Br 등을 제거하기 위하여 산화배소한 것이다. 한편 모든 원료는 -2 mm로 파쇄하여 사용하였다. 원료시료의 화학조성은 Table 1과 같다.

2.2. 실험장치

실험장치는 Fig. 1과 같이 수직형 관상로를 사용하여 고 열선은 나선 튜브형 SiC 발열체를 사용하였다. 관상 발열체의 경우 가열부위가 비교적 좁고 균일하기 때문에 반응시 시료의 온도 구배가 거의 없이 일정한 온도를 유지할 수 있었다. 발열체 내부에 세라믹 튜브를 설치하고 그 내부에 시료를 장입한 도가니를 발열부위 중앙에 위치시켜 반응을 진행시킴으로써 노내 분위기 조절을 용이하게 하고 발열체 및 내화물의 오염을 방지하였다. 시료는 노 하단부에서 장입 하도록 하였고 분위기 조절을 위한 질소가스를 주입하였다.

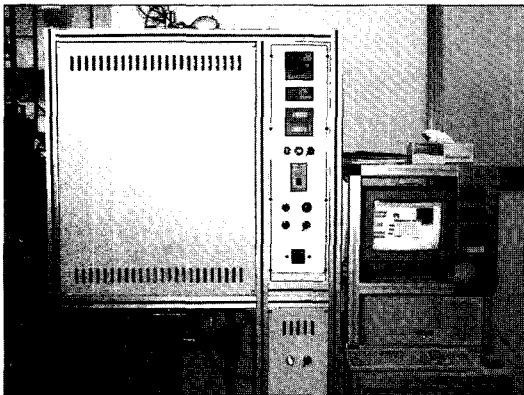


Fig. 1. Vertical type tube furnace.

2.3. 실험방법

먼저 망간단괴를 900°C에서 2시간 가열하여 결정수를 제거한 후 일정 비율의 Ni-Cd 폐건전지 또는 Co 폐촉매를 첨가하여 전 시료무게를 100 g으로 하였으며, 환원제로 일정량의 coke와 Flux로 SiO₂, CaO를 각각 10 g 혼합하였다. 이것을 알루미늄 도가니에 충전하고 관상로 내에 발열 부위 중앙에 장입한 후 5 ml/min 유량의 질소 분위기 하에서 반응시켰다. 온도 조절은 R-Type(Pt-13Rh/Pt) 열전대와 PID 온도제어장치를 이용하여 ±2°C의 범위 내에서 반응온도를 제어하였다. 반응은 승온률 10°C/min로 900°C까지 올린 후 1시간 동안 유지하면서 예비환원을 하였고 1450°C까지는 5°C/min로 승온한 후 한시간 동안 유지하며 용융환원반응을 하였다. 용융반응 종료 후 슬래그와 합금상을 분리하여 정량하고 화학분석을 행하여 각 금속들의 회수율을 계산하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 폐 Ni-Cd 전지

폐 Ni-Cd전지의 주 회수금속인 Ni의 회수에 환원제의 첨가량이 미치는 영향을 조사하였다. 실험은 망간단괴 95 g에 폐니카드전지 스크랩 5 g을 넣고 flux 그리고 환원제로 코크스를 일정비율 혼합하여 넣은 후 질소 분위기하에서 1450°C에서 1시간 동안 용융환원 반응시켰다. Fig. 2에서 보는 바와 같이 코크스의 첨가량이 3 g 인 경우 폐 Ni-Cd전지 중의 주된 유가금속인 니켈의 회수율이 88.8%로 완전히 회수되지 않았다. 한편 코크스의 첨가량을 증가시키면 니켈의 회수율도 증가하여 코크스를 5 g 첨가 시 니켈이 100% 회수되었다. 코크스 첨가 최적조건은 순수한 망간단괴만을 사용하였을 경우와 유사한데 이것은 폐 Ni-Cd 전지 중에 주성분으로 존재하는 Ni이 산화물형태가 아닌 금속형태로 존재하여 별도의 환원제가 필요하지 않기 때문이다.

한편 폐건전지의 첨가량이 합금상의 회수에 미치는 영향을 조사하였다. 실험은 환원제 5 g, flux로서 SiO₂와

Table 1. Chemical composition of samples used in this test (wt%)

Element	Fe	Cu	Ni	Co	Mn
Manganese Nodules	8.85	0.73	0.97	0.18	22.35
Spent Ni-Cd battery	0.45	-	79.78	2.26	0.06
Spent catalyst	5.17	0.06	0.13	18.79	28.61

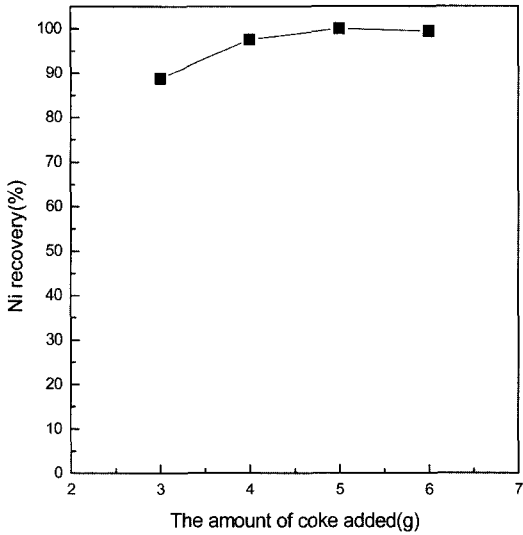


Fig. 2. Effect of the amount of coke added on recovery of nickel.

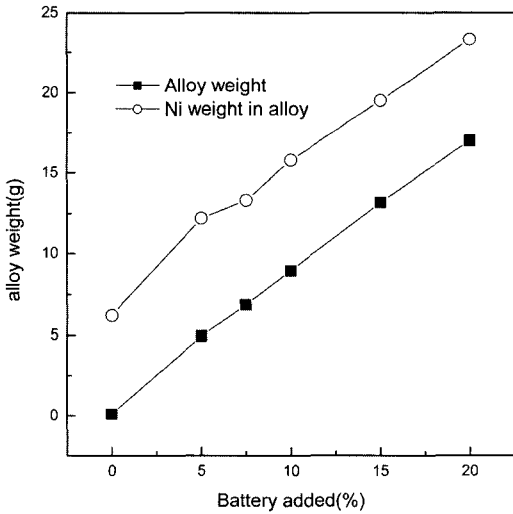


Fig. 3. Effect of the amount of spent Ni-Co battery added on alloy weight.

CaO 각각 10g과, 망간단괴와 폐 Ni-Cd전지의 혼합율을 0%에서 20%까지 변화시켰다. Fig. 3에서 보는 바와 같이 폐 Ni-Cd 전지의 혼합율이 증가함에 따라 합금상과 합금상 중에 함유된 니켈의 양이 직선적으로 같이 증가함을 보여주고 있다. 이는 앞에서 설명한 바와 같이 첨가한 코크스는 망간단괴 중의 금속산화물만을 환원시키는 데만 필요하다는 것을 의미한다. 한편 니켈의 회수율은 폐니카드 전지의 첨가율에 관계없이 모두 99% 이상

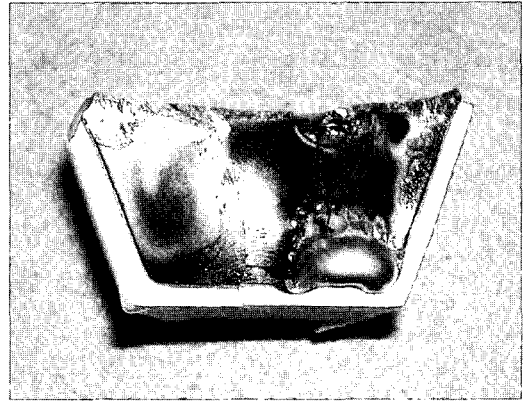


Fig. 4. Picture of alloy and slag with reduction smelting of manganese nodules and spent Ni-Cd battery. (bottom : alloy, upper : slag)

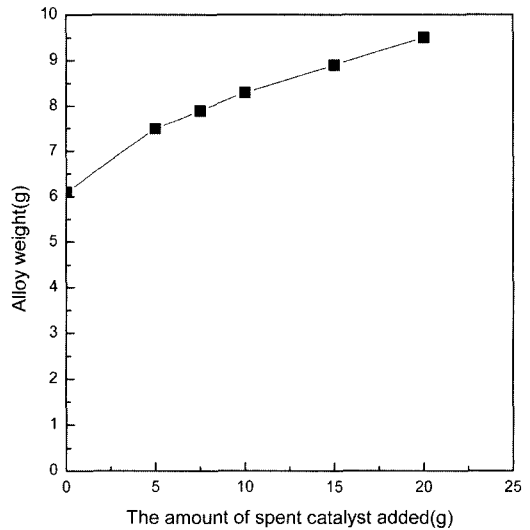


Fig. 5. Effect of the amount of spent catalyst added on the alloy weight.

이었다. Fig. 4는 망간단괴 95g과 폐 Ni-Cd전지 5g에 coke 5g를 첨가하여 용융환원 후 얻은 합금상과 슬래그의 사진이며 두 상이 잘 분리되어 있음을 보여주고 있다.

3.2. 폐촉매

본 실험에서 사용한 폐촉매의 주성분은 코발트와 망간산화물로 이들을 망간단괴와 함께 용융환원 시 이들 금속들의 거동에 관하여 조사하였다. Fig. 5는 폐촉매의 첨가량이 합금상의 무게에 미치는 영향에 대하여 조사

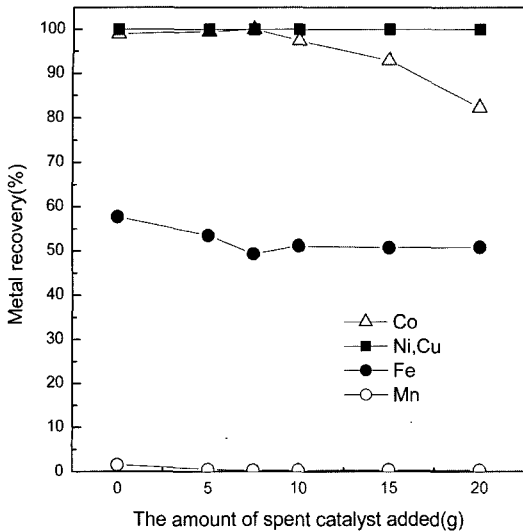


Fig. 6. Effect of the amount of spent catalyst on metal recovery.

한 것으로 SiO₂와 CaO 각각 10 g, 그리고 코크스를 5 g 첨가하고 폐촉매의 첨가비를 0에서 25%까지 변화시킨 것이다. Fig. 5에서 보는 바와 같이 생성된 합금상의 무게는 폐촉매의 첨가량이 증가할수록 직선적으로 증가하고 있으며 이는 폐촉매 중의 코발트가 합금상중으로 회수되기 때문이다.

Fig. 6은 위와 같은 실험 하에서 망간단괴와 폐촉매로부터 코발트, 니켈, 구리, 철, 그리고 망간의 합금상으로의 회수율을 나타낸 것이다. Fig. 6에서 보는 바와 같이 니켈과 구리는 폐촉매의 첨가량에 관계없이 모두 100%의 회수율을 보여주고 있다. 한편 코발트의 경우는 첨가량이 5g인 경우에는 100%의 회수율을 보이나 첨가량이 10g, 15g 그리고 20g에서는 97.4%, 92.9% 그리고 82.3%로 감소하고 있다. 이는 폐촉매중의 코발트는 산화물로 존재하므로 첨가하는 폐촉매의 양이 증가할수록 코발트를 환원시킬 환원제가 더 필요하기 때문이다. 한편 망간은 거의 합금상중에 함유되지 않고 슬래그상에 존재하였다.

4. 결 론

(1) 철과 니켈이 주성분인 Ni-Cd 폐전지 스크랩과 코발트 등을 함유한 석유화학 폐촉매를 대상으로 망간단

괴 용융환원 제련 시 첨가원료로서의 사용 가능성을 확인하였다.

(2) Ni-Cd 폐전지의 경우 망간단괴 용융환원 시와 동일한 조건(코크스 첨가량 원료의 5%)하에서 니켈을 전량 합금상으로 회수할 수 있었다.

(3) 폐촉매의 경우 망간단괴에 대한 폐촉매의 첨가량이 증가할수록 보다 많은 환원제가 필요한데 이는 폐촉매중의 코발트가 산화물형태로 존재하여 이를 위한 환원제가 필요하기 때문이다.

(4) 본 방법은 금속계 폐자원을 처리하고 동시에 유가금속을 회수할 수 있는 방법으로 향후 망간단괴 개발의 상용화 시 경제성을 증대시키고 폐자원의 재활용에 기여할 것이다.

감사의 글

본 연구는 해양수산부 해양수산연구개발사업의 연구비 지원에 의해 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

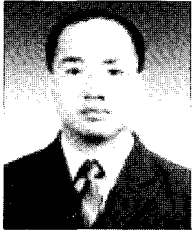
1. 남광현 외, 2004: 심해저 망간단괴 개발사업의 경제적 타당성 재평가, *Ocean and Polar Research*, 26(2), pp. 187-197.
2. 조선일보, 2002(8/18): 망간 5억톤 매장 추정, 남태평양 광구 개발.
3. Padan, J.W. 1990: Commercial recovery of deep seabed manganese nodules; Twenty years of accomplishments, *Marine Mining*, 9, pp. 87-103.
4. 박경호, 남철우, 2002: 용융환원/습식침출에 의한 망간단괴로부터 유가금속 회수에 관한 연구, *재료마당*, 15(8), pp. 15-23.
5. 박경호 외, 1999: 폐Ni-Cd 전지로부터 니켈의 회수, *한국자원리싸이클링학회지*, 8(5), 28-33.
6. 박경호 외, 2001: 석유폐촉매로부터 과산화수소를 환원제로 이용한 유가금속의 황산침출, *한국자원리싸이클링학회지*, 10(2), pp. 20-26.
7. 남철우, 김병수, 박경호, 2003: 환원배소-용융에 의한 망간단괴로부터 코발트, 니켈, 구리 회수, *한국지구시스템공학회지*, 40(3), pp. 191-197.

朴 庚 鎬

- 현재 한국지질자원연구원 자원활용소재연구부 책임연구원
- 본 학회지 제10권 3호 참조

南 哲 祐

- 현재 한국지질자원연구원 자원활용소재연구부 책임연구원
- 본 학회지 제11권 2호 참조



金 洪 仁

- 1999. 2 배재대학교 자연과학대학 생화학과 이학사
- 2003. 2 한밭대학교 공과대학 환경공학과 공학석사
- 현재 한국지질자원연구원 자원활용 연구부 선임연구원



朴 珍 泰

- 1983년 2월 상균관대학교 화학공학과 공학사
- 1990년 2월 연세대학교 화학공학과 공학석사
- 1998년 8월 상균관대학교 화학공학과 공학박사
- 현재 한국지질자원연구원 자원활용소재 연구부 선임연구원

學 會 誌 投 稿 安 內

種 類	內 容
論 說	提案, 意見, 批判, 時評
展 望, 解 說	現況과 將來의 견해, 研究 技術의 綜合解說, Review
技 術 報 告	實際의인 試驗, 調查의 報告
技 術, 行 政 情 報	價値있는 技術, 行 政 情 報를 간결히 解說하고, comment를 붙인다.
見 聞 記	國際會義의 報告, 國内外의 研究 幾關의 見學記 등
書 評	
談 話 室	會員相互의 情 報 交 換, 會員 自由스러운 말, 隋霜 등
Group 紹 介	企業, 研究幾關, 大學 등의 紹 介
研究論文	Original 研究論文으로 本 學會의 會誌에 揭載하는 것이 適當하다고 보여지는 것

수시로 원고를 접수하오니 많은 투고를 바랍니다.