

심해저 망간단괴를 흡착제로 한 니켈 함유 폐수 처리에 대한 기초 연구

백미화 · 신명숙 · 김동수[†] · 정선희 · 박경호*

이화여자대학교 환경학과

* 한국지질자원연구원 자원활용소재연구부

Adsorption Features of Nickel Ion on Deep Sea Manganese Nodule

Mi-Hwa Baek · Myung-Sook Shin · Dong-Su Kim[†] · Sun-Hee Jung · Kyoung-Ho Park*

Department of Environmental Science and Engineering, Ewha Womans University

*Minerals and Materials Processing Division, Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources

(Received 12 September 2005, Accepted 15 November 2005)

Abstract

Fundamental investigations have been carried out to find the applicability of manganese nodule as an adsorbent of nickel ion with an intention that nickel can be secured in manganese nodule along with the treatment of wastewater. The average content of manganese in nodules which used in the experiments was about 27%. The content of nickel in manganese nodules was observed to increase up to 4 times higher with comparison to its original value after adsorption. When the initial concentration of nickel ion in artificial wastewater was lower than 500 mg/L, its adsorbed amount on manganese nodule was shown to increase continuously. However, no more than about 82 mg/L of nickel was attained at higher initial nickel ion concentration than 500 mg/L. The adsorption of nickel ion was increased with temperature under experimental conditions and as the size of manganese nodule particles became smaller more nickel ion was adsorbed on adsorbent. Regarding the effect of pH, the adsorption of nickel ion was more hindered as the solution became acidic. Adsorption behavior of nickel ion on manganese nodule was found to follow the Freundlich model well and kinetic analysis showed that the adsorption reaction of nickel ion was second order. Thermodynamic parameters for the nickel ion adsorption were estimated on the basis of thermodynamic equations and they were in good agreement with experimental results.

keywords : Adsorption, Manganese nodule, Nickel

1. 서론

심해저에 분포하는 망간단괴는 육상 자원이 고갈되어감에 따라 미래의 유용한 자원 광물로 간주되고 있다. 특히, 지하자원이 풍부하지 못한 국내의 상황에서 이에 대한 채굴 및 처리에 대한 연구는 시급한 실정이다. 망간단괴에는 육상에서 비교적 소량으로 부존하고 있는 니켈과 구리, 그리고 코발트 등 40 여종의 원소가 산화물, 또는 수산화물의 형태로 풍부하게 포함되어 있다(Fuerstenau et al., 1983; Brooke et al., 1970; Iammartino, 1974). 이들 비철 금속류는 각종 산업의 중요한 소재로서 활용되고 있으며 육상에서의 그 채굴 가능량이 점차 줄어들고 있는 실정으므로, 이에 대한 수요를 지속적으로 충족시켜 경제활동을 유지하기 위한 대체 광물이 필요한데 망간단괴는 적합한 대체재로 주목받고 있다(Murray et al., 1984; 남 등, 2003; 팍 등, 1999).

망간단괴를 채굴한 후 이로부터 금속 원소를 회수하기

위해서는 여러 단계의 처리가 필요하다. 우선적으로 채굴된 망간단괴를 조쇄 및 분쇄하고 이를 Pyrometallurgy, 혹은 Hydrometallurgy 의 형태로 처리한 다음, 최종적으로 전해 채취 과정 등을 거쳐 고순도의 금속을 회수하게 된다(박, 1994). 이러한 과정에서 망간단괴에 함유되어 있는 비철 금속류들은 점차 그 품위가 향상되어 상품성이 높은 원소 물질로 변환된다.

망간단괴는 비중이 2.1~3.5 정도의 물질로서 경도가 비교적 낮아 파쇄가 용이하다. 기공률은 0.5~0.6이며 평균 비표면적이 100~200 m²/g으로 상당히 높으므로 흡착제로서의 활용 가능성이 크다고 할 수 있다. 망간단괴의 평균 공극 직경은 80~150 Å이고 그 공극 형태는 편원, 햄버거형, 편장, 타원형, 구형 등으로 매우 다양하다(Han et al., 1976). 또한, 주된 성분 화합물이 δ-MnO₂ 및 α-FeOOH, α-Fe₂O₃; 그리고 α-Al₂O₃ 들로서 화학적으로 안정한 물질들로 구성되어 있기 때문에 폐수의 흡착처리 과정에서 흡착제 성분의 용출 등의 우려가 거의 없는 물질이다. 또한 이 물질들은 중금속 흡착능력이 우수하므로 흡착제로서의 그 효과가 뛰어나다(Murray et al., 1967; Nishiyama et al., 1984).

[†] To whom correspondence should be addressed.

dongsu@ewha.ac.kr

니켈은 도금공장 폐수, 그리고 주조공정이나 기계가공공정 등에서 발생하는 폐수 중에 다량 존재하는 중금속 물질로서 적절히 처리되지 않고 자연계에 방출시 생태계에 영향을 미칠 수 있으며(Huang et al., 2004; Muller et al., 2001), 특히 폐수 내에서 크롬이나 구리, 그리고 아연 등의 타 중금속 이온들과 공존하는 경우가 많아 폐수 처리 공정의 전반에 미치는 영향이 큰 물질이다.

본 연구에서는 여러 유기 원소가 함유되어 있는 망간단괴를 이들 원소가 이온상태로 존재하는 폐수에 대한 흡착제로 적용하여 폐수를 처리함과 동시에 망간단괴내의 대상 원소 함량을 향상시켜 제련 과정에서 금속의 회수율을 향상시키는데 대한 기초 연구를 수행하였다. 즉, 폐수의 흡착처리 시 망간단괴에 의해 제거된 대상 원소 물질은 제련공정을 거치는 과정에서 금속 상태로 회수될 수 있으므로 공정의 경제성을 향상시키고 동시에 오염 물질을 처리할 수 있는 효과 또한 도모할 수 있을 것으로 간주될 수 있다. 본 연구에서는 흡착질의 초기 농도, 흡착시간 및 반응 온도, 그리고 흡착제의 크기와 pH의 영향을 검토하였다.

2. 실험재료 및 방법

2.1. 흡착제의 준비

본 연구에서는 태평양 클라리온-클리퍼톤 지역의 심해저(수심 4,500~5,000 m)에서 채취한 망간단괴 시료를 입수하여 마노 절구를 이용하여 +230/-120 mesh로 분쇄한 후, 110°C에서 24시간 동안 건조한 것을 시료로 사용하였다. 또한 흡착 실험에 있어서 입자 크기에 대한 영향을 살펴보기 위하여 +120/-60, +230/-120, +400/-230, -400 mesh의 입도별 시료를 준비하였다. 망간단괴의 화학조성을 알아보기 위하여 EPMA(Electron Probe Micro Analyzer, JEOL, JXA-8600)를 사용하여 분석 실험을 수행하였다.

2.2. 흡착실험

인공 니켈 폐수는 시약급 황산니켈(NiSO₄)을 사용하여 3차 증류수를 이용해 1000 mg/L의 니켈 용액을 조제한 후, 이를 단계적으로(700~200 mg/L) 희석하여 사용하였다. 100 mL 삼각플라스크에 1.0 g의 망간단괴를 투입하고 인공 니켈 폐수 100 mL를 채운 후, 150 rpm으로 교반하면서 시간에 따른 니켈 용액의 농도 변화를 관찰하였다. 온도에 따른 흡착 특성을 관찰하기 위한 실험을 제외한 모든 실험은 25°C에서 수행하였으며, 온도 영향 실험은 일정한 온도로 조절된 Shaking Incubator(Vision Scientific Co., Model K.M.C. 84801s)에서 수행하였다. 또한 pH에 따른 흡착 특성을 살펴보기 위하여 pH를 3~11로 변화시키면서 그 영향을 조사하였다.

니켈 이온의 농도를 측정하기 위해, 각 실험조건에 따른 흡착 반응 후에 여과한 용액을 AAS(Atomic Absorption Spectrophotometer, PERKIN ELMER Co. LTD, ANALYST 100)로 분석하였다. 필요에 따라 용액을 증류수로 희석한 뒤 측정하였다.

망간단괴의 수중 전기적 거동을 관찰하기 위하여 Electrophoretic Measurement Kit (Zeta Meter Co., Model 3.0+)을 이용하여 pH에 따른 이의 Electrokinetic Potential의 변화를 검토하였다.

3. 결과 및 고찰

망간단괴 -400 mesh의 시료를 건조하여 EPMA(Electron Probe Micro Analyzer, JEOL, JXA-8600)로 분석한 결과를 Table 1, Fig. 1 그리고 Fig. 2에 나타내었다. 그 화학 조성을 살펴본 결과, Mn과 Si가 약 27% 정도를 차지하였고 그 외의 중금속으로는 Fe가 13.5%, Al이 10% 정도 함유되어 있었으며 본 연구에서 사용할 대상 중금속인 Ni은 1.3% 정도 포함됨을 알 수 있었다. 그리고 전자현미경분석을 통해 망간단괴 표면의 형태를 관찰할 수 있었다.

Table 2는 망간단괴 시료에 Ni²⁺을 흡착시키기 전과 후의 주요 금속원소의 농도를 ICP-AES(ICP-Atomic Emission Spectrometer, SHIMADZU, ICPS-1000IV)를 사용하여 분석한 결과이다. 흡착 전, Mn이 209555.9 mg/L의 매우 높은 농도로 존재하고 있으며 그 외에도 Fe, Al 등이 많은 양을

Table 1. Elemental abundance in manganese nodules

| Element | Wt. % |
|---------|---------|
| Ni | 1.302 |
| Si | 27.196 |
| Fe | 13.589 |
| Mn | 27.481 |
| Na | 8.741 |
| Mg | 5.235 |
| Al | 10.388 |
| Cl | 0.852 |
| K | 2.315 |
| Ca | 2.243 |
| Ti | 0.658 |
| Total | 100.002 |

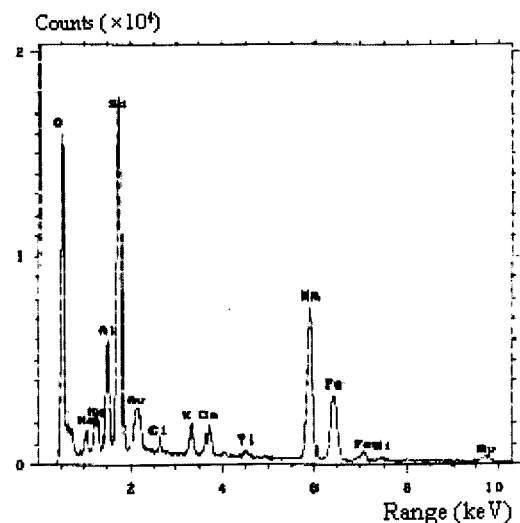


Fig. 1. Elemental abundance in manganese nodules.

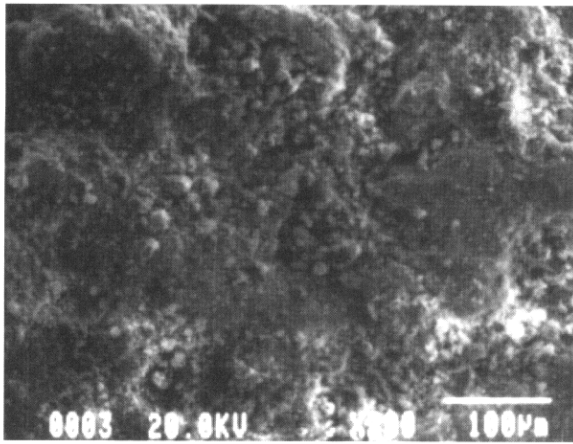


Fig. 2. SEM photograph of manganese nodules before adsorption.

Table 2. Concentration of elements in manganese nodules before and after adsorption

| Element | Before (mg/L) | After (mg/L) |
|---------|---------------|--------------|
| Mn | 209555.9 | 207844.1 |
| Fe | 63541.8 | 60203.8 |
| Al | 28372.9 | 21032.0 |
| Na | 18760.5 | 3161.1 |
| Mg | 16988.0 | 12665.3 |
| Ca | 15082.8 | 7673.6 |
| K | 11163.9 | 6215.6 |
| Ni | 9457.8 | 39805.2 |
| Cu | 8446.5 | 8291.0 |
| Ti | 3329.7 | 3245.5 |
| Co | 1967.1 | 1891.6 |

차지하였다. 흡착 전에 비해 흡착 후에 Na^+ , Ca^{2+} , K^+ 의 함량이 변화하는 것으로 관찰되었는데 이는 이들 이온이 수중에서 용해도가 높기 때문이라 사료된다. 본 연구에서 흡착제로 사용되는 Ni의 성분은 흡착 전에 비하여 흡착 후 그 농도가 4배 이상 증가하여 39805.2 mg/L을 나타내었는데, 이는 망간단괴를 이용한 Ni^{2+} 의 흡착연구가 증금속으로 오염된 폐수 처리 뿐만 아니라 유가금속의 회수율을 높일 수 있다는 관점에서 매우 의미 있는 일이라 할 수 있다.

Fig. 3은 본 실험에서 사용한 망간단괴 시료의 표면 전위 (Zeta potential)을 나타낸 것으로 pH가 증가함에 따라 음전위가 증가함을 볼 수 있었다. 이것은 망간단괴의 증금속 이온 흡착에 매우 중요한 역할을 하는 수치로서, pH 전 범위에서 양이온의 흡착을 원활히 일어나게 할 수 있음을 시사한다. 그러나 실험에 사용한 니켈인공폐수의 경우, 염기성 범위 내에서 Ni^{2+} 가 OH와 결합하여 침전물을 생성하므로 실제 흡착 실험에 있어서 산성과 중성 범위 내에서만 실험이 가능하였다.

3.1. Ni^{2+} 의 초기 농도의 영향

공정상 흡착질의 초기 농도는 변할 수 있고 이에 따라 흡착제의 투여량이 결정되기 때문에 흡착질의 초기 농도에 따른 영향을 알아보기 위하여, Ni^{2+} 의 초기 농도를 200,

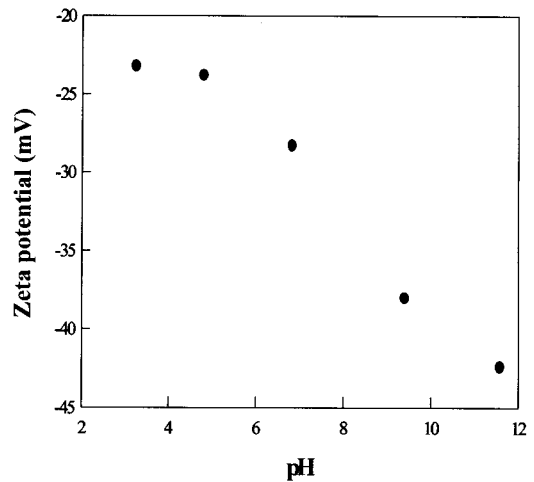


Fig. 3. Zeta potential of manganese nodule as a function of pH.

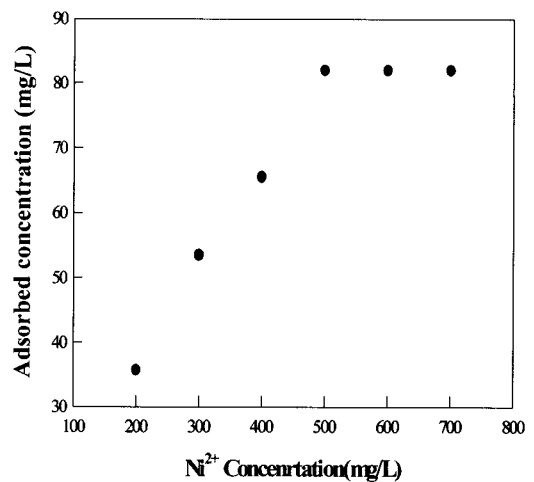


Fig. 4. Effect of initial nickel ion concentration on the adsorbed amount (Manganese nodule : 1.0 g/100 mL of +203/-120 mesh, Time : 24 h).

300, 400, 500, 600, 700 mg/L으로 조절한 상태에서 각각 100 mL를 25°C에서 24시간 흡착시킨 후 평형 상태에서의 흡착된 Ni^{2+} 의 농도를 조사하였다. 이 때, 흡착제의 농도는 1.0 g/100 mL이었으며, 망간단괴의 입자 크기는 230/-120 mesh의 것을 사용하였다. Fig. 4에서 보듯이 초기 농도가 증가함에 따라 200 mg/L에서 500 mg/L까지는 흡착된 Ni^{2+} 의 농도도 증가하는 경향을 보였다. 그러나 500 mg/L 이상의 초기 농도에서는 망간단괴에 흡착되는 Ni^{2+} 의 농도가 최대치인 82 mg/L에 도달하여 더 이상의 증가를 보이지 않았다. 즉, 흡착질의 농도가 점점 커질수록 흡착되는 양이 증가하는 경향을 보이지만, 흡착제가 이미 포화된 상태에 다다르게 되면 흡착질의 농도를 계속 증가시켜도 흡착량은 더 이상 증가하지 않음을 알 수 있었다.

3.2. 흡착시간과 반응온도의 영향

Fig. 5는 시간에 따른 Ni^{2+} 의 흡착 특성을 서로 다른 온도에서 살펴본 결과이다. 망간단괴에 대한 Ni^{2+} 의 흡착에 미치는 온도의 영향을 살펴보기 위하여 초기농도를 200

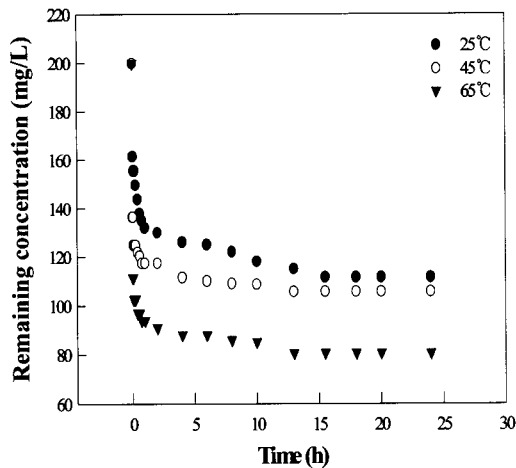


Fig. 5. Relationship between adsorption time and temperatures on the nickel ion adsorption (Ni^{2+} : 200 mg/L, Manganese nodule : 1.0 g/100 mL of +230/-120 mesh).

mg/L으로 유지한 상태에서 반응 온도를 25, 45, 65°C로 변화시켜 시간에 따른 흡착량의 변화를 관찰하였다. 이 때, 흡착제의 농도는 1.0 g/100 mL이었으며, 망간단괴의 입자 크기는 230/-120 mesh의 것을 사용하였다. Fig. 5에서 보듯이 전체적으로 Ni^{2+} 의 흡착은 초기 30분 이내에 급격히 이루어지며, 약 15시간 후 평형상태에 도달함을 알 수 있었다. 그리고 각 온도에서 흡착 후 남아있는 Ni^{2+} 의 농도를 살펴보면, 25°C에서는 111.5 mg/L, 45°C에서는 105.6 mg/L, 65°C에서는 80.7 mg/L으로, 반응 온도가 증가할수록 25°C에 비하여 초기 흡착속도가 증가하는 양상을 보였으며, 이에 따라 평형 흡착량 또한 증가하였다.

3.3. 망간단괴 입자 크기의 영향

흡착제의 입자 크기는 흡착 메커니즘에 있어서 중요한 역할을 한다. 흡착제의 단위 질량 당 표면적이 바로 흡착 효율과 연결되기 때문이다. 일반적으로 흡착제의 입자 크기가 작아질수록 표면적이 증가하기 때문에 흡착 효율은 증가하는 경향을 보인다. 망간단괴의 입자 크기가 Ni^{2+} 의 흡착량에 어떠한 영향을 미치는지 살펴보기 위하여 입자 크기를 각각 +120/-60, +230/-120, +400/-230, -400 mesh로 준비하여 각각 1.0 g을 200 mg/L의 Ni^{2+} 용액 100 mL에 넣고 25°C에서 24시간 교반하였다.

Fig. 6을 보면 망간단괴의 입자 크기가 감소함에 따라 Ni^{2+} 의 흡착량이 증가하는 것을 볼 수 있다. 입자 크기가 감소할수록 망간단괴의 비표면적이 상대적으로 증가하기 때문에 Ni^{2+} 과 접촉할 수 있는 유효접촉면적이 커져 흡착량은 증가하게 된다. 그리고 입자 크기가 300 mesh에서 최대 흡착량을 보이며 그 이하에서는 더 이상 흡착량이 증가하지 않는 것으로 관찰되었다. 이는 입자의 비표면적이 무한히 증가하더라도 그 유효접촉면적의 증가에는 한계가 있음을 시사한다. 따라서 이러한 결과는 니켈 폐수 처리에 있어서 입자 크기의 최적치를 찾아내는데 매우 유용하다고 판단되었다.

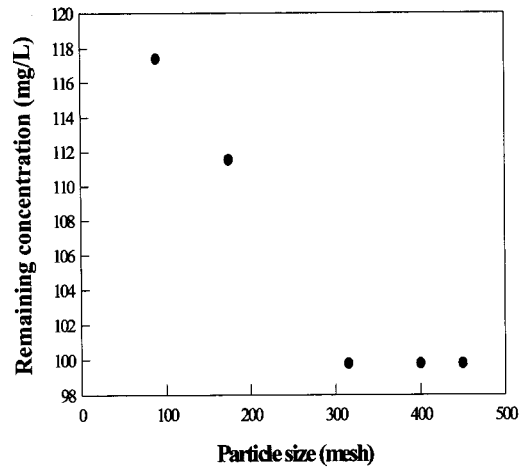


Fig. 6. Effect of manganese nodules particle size on the nickel ion adsorption (Ni^{2+} : 200 mg/L, Manganese nodule : 1.0 g/100 mL, Temperature : 25°C, Time : 24 h).

3.4. pH에 따른 영향

모든 흡착실험에서 pH는 중요한 변수가 된다. 특히 이는 망간단괴의 표면 전위와 증속속의 침전 반응과도 관계가 있다. 일반적으로 Ni^{2+} 는 pH 7 이상에서 수산화물의 침전을 형성하는 것으로 알려져 있다. 실제로 본 실험에서 흡착이 일어나기 전에 수산화물로 침전됨을 확인할 수 있었다. Fig. 7에서 볼 때 pH 6.5 부근에서 가장 흡착이 잘 일어남을 알 수 있으며 pH가 산성영역으로 이동할수록 흡착량이 감소하게 됨을 관찰할 수 있었다. 이는 pH가 증가할수록 망간단괴의 표면 음전위가 증가하는 전술한 실험결과를 통하여 설명할 수도 있다.

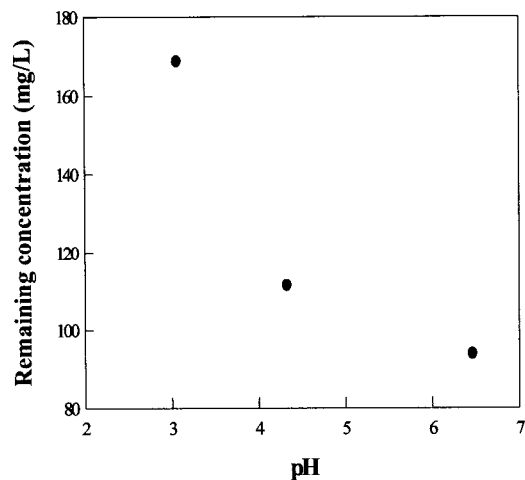


Fig. 7. Effect of solution pH on the nickel ion adsorption (Ni^{2+} : 200 mg/L, Manganese nodule : 1.0 g/100 mL of +230/-120 mesh, Temperature : 25°C).

3.5. 흡착등온식 고찰

망간단괴의 흡착반응 메커니즘을 규명하기 위하여 Freundlich와 Langmuir 등온흡착식에 각각 적용한 결과 Freundlich model에 더 잘 부합되는 것으로 나타났다(Fig. 7).

Freundlich 등온흡착식은 식 (1)과 같으며 이의 양변에 로그를 취하면 식 (2)가 얻어진다.

$$q_e = K_d \cdot C_e^{1/n} \tag{1}$$

$$\log q_e = \log K_d + (1/n) \times \log C_e \tag{2}$$

q_e : 평형상태에서의 단위 흡착제당 흡착된 흡착질의 양
 C_e : 평형상태에서의 흡착질의 농도
 K_d : Freundlich 평형상수
 $1/n$: 실험상수

따라서 $\log q_e$ vs. $\log C_e$ 를 회귀직선으로 표현했을 때 기울기와 절편은 각각 $1/n$ 과 $\log K_d$ 가 되며, 일반적으로 K_d 는 흡착능력을 나타내고 $1/n$ 은 흡착 강도와 관련 있는 상수이다. Fig. 8과 같이 $\log q_e$ 과 $\log C_e$ 값이 선형의 관계를 보임으로써 망간단괴에 대한 Ni^{2+} 의 흡착이 Freundlich 등온흡착식으로 정리됨을 알 수 있었다.

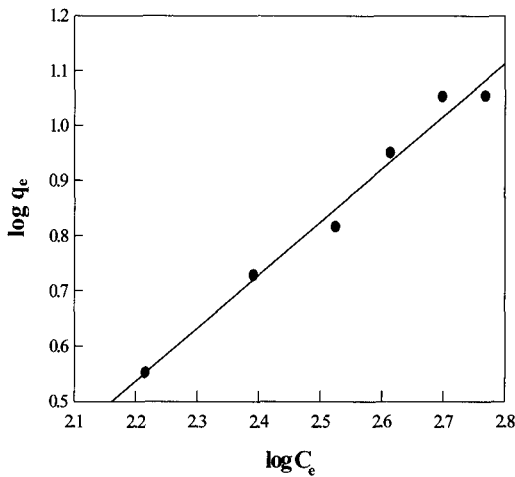


Fig. 8. Freundlich adsorption isotherm of nickel ion.

3.6. 흡착반응의 속도론

초기 0~10분 사이의 결과를 이용하여 식 (3), (4), (5)의 0, 1, 2차 반응속도식을 각각 적용하여 해석하였다. 그 결과 Fig. 9와 같이 Ni^{2+} 의 흡착반응이 2차 반응식을 따르는 것으로 파악되었다.

$$C_e - C_0 = -kt \tag{3}$$

$$\ln [(C_t - C_e)/(C_0 - C_e)] = -kt \tag{4}$$

$$[1/C_0][(C_0 - C_t)/(C_t - C_e)] = -kt \tag{5}$$

여기서 C_e , C_0 , 그리고 C_t 는 각각 흡착질의 평형농도, 초기농도, 그리고 임의의 시간에서의 농도를 의미하며 k 와 t 는 각각 반응속도 상수와 반응시간을 나타낸다. 이 때 반응 속도 상수, k 는 25, 45, 65°C에서 각각 $0.0017 M^{-1}min^{-1}$,

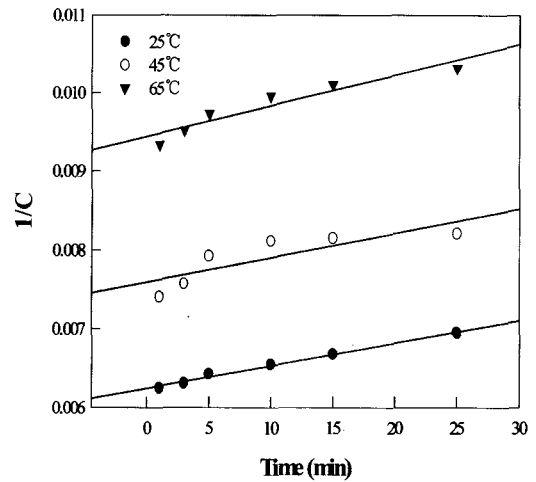


Fig. 9. Plots of $1/C$ vs time at different temperatures.

$0.0019 M^{-1}min^{-1}$, $0.0024 M^{-1}min^{-1}$ 인 것으로 파악되었다. 이 결과를 이용하여 Arrhenius 식(식 (6))에 적용하여 본 결과, 활성화 에너지(E_a)는 $-7.27 kJ/mol$ 으로 파악되었다. E_a 가 음의 값을 나타낸다는 것은 본 연구 조건에서 망간단괴에 니켈 이온이 흡착되는 반응은 자발적으로 일어났기 때문이라고 판단되었다.

$$k = Ae^{(-E_a/RT)} \tag{6}$$

3.7. 열역학적 고찰

반응온도가 흡착에 미치는 영향을 열역학적으로 고찰하기 위하여 일반적인 물리화학적 반응에서의 온도와 평형상수와의 관계를 나타내는 다음의 van't Hoff식을 이용하여 검토하였다.

$$d \ln K/d(1/T) = -\Delta H^\circ/R \tag{7}$$

여기서 K 와 T 는 각각 평형상수와 절대온도, 그리고 ΔH° 와 R 은 각각 표준상태에서의 반응에 따른 엔탈피의 변화와 기체상수를 나타낸다. 식 (7)로부터 반응온도의 역수에 대한 $\ln K$ 의 변화를 회귀직선으로 표현하였을 경우, 그 직선의 기울기는 $-\Delta H^\circ/R$ 이므로 이로부터 본 흡착반응의 ΔH° 를 도출할 수 있다. Fig. 10은 이러한 관계를 도식한 것으로서 이 직선의 기울기로부터 산정된 $\Delta H^\circ = 12827.671 J/mol$ 인 것으로 파악되었다. 이 계산과정에서 Ni^{2+} 의 망간단괴 표면에 대한 흡착반응의 평형상수는 다음의 식과 같이 정의한다.

$$K = C_{ads}/C_e = [C_0 - C_e]/C_e \tag{8}$$

여기서 C_{ads} 는 흡착질의 초기농도 C_0 에서 평형농도 C_e 를 뺀 값이다. 본 연구에서 Ni^{2+} 의 흡착은 온도가 증가함에 따라 증가하는 것으로 관찰되었는데 Fig. 7에서 도출된 ΔH° 는 이를 열역학적으로 잘 뒷받침해주고 있다. 또한 ΔH° 가 양의 값을 갖는 것으로 보아 Ni^{2+} 의 망간단괴 표면에 대한 흡착반응은 흡열반응이라고 할 수 있다. 또한 Table 3에 나

Table 3. Thermodynamic parameters for nickel adsorption in manganese nodules

| T(°C) | K | ΔG° (J/mol) | ΔH° (J/mol) | ΔS° (J/K · mol) |
|-------|----------|--------------------------|--------------------------|------------------------------|
| 25 | 0.195697 | 4041.385 | | 29.484 |
| 45 | 0.239177 | 3782.166 | 12827.671 | 28.445 |
| 65 | 0.363094 | 2846.927 | | 29.529 |

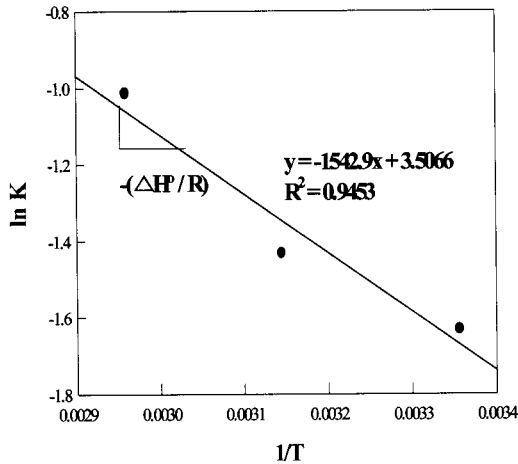


Fig. 10. Plot of ln K vs 1/T.

타낸 바와 같이 온도가 증가함에 따라 ΔG° 가 감소함으로 보였다. 망간단괴에 니켈 이온이 흡착되면 ΔS° 는 음의 값을 보여야하나, 본 연구결과에서는 ΔS° 가 양의 값으로 나타났다. 이는 망간단괴에 니켈 이온이 흡착되면서 니켈 이온에 결합되어 있던 물분자들이 니켈 이온으로부터 떨어져 나가 무질서도가 증가했기 때문이라 판단되었다.

4. 결론

- 1) 망간단괴의 화학조성을 살펴본 결과, 망간단괴의 27% 이상을 Mn이 차지함을 알 수 있었으며, Ni^{2+} 흡착 후의 농도를 흡착 전과 비교할 때 망간단괴 내에서의 Ni^{2+} 의 농도가 4배 이상 증가하는 것을 알 수 있었다.
- 2) 니켈 인공폐수의 초기농도에 따른 흡착특성을 살펴본 결과, 500 ppm 이전까지는 흡착량이 계속 증가하다가 그 이상의 농도에서는 망간단괴에 흡착되는 Ni^{2+} 의 농도가 최대치인 82 mg/L에 도달하여 더 이상 흡착량이 증가하지 않는 것으로 나타났으며, 온도가 높을수록 더 많은 양의 Ni^{2+} 를 흡착함을 알 수 있었다.
- 3) 망간단괴의 입자 크기가 감소함에 따라 Ni^{2+} 의 흡착량이 증가하는 경향을 보이다가 입자의 크기가 300 mesh일 때 최대 흡착량을 보이며 그 이하에서는 더 이상 흡착량이 증가하지 않는 것으로 관찰되었다.
- 4) pH가 산성영역으로 이동할수록 망간단괴로의 Ni^{2+} 흡착량은 감소함을 보였으며, 이는 pH가 증가할수록 망간단괴의 표면전위가 감소하는 실험결과와 일치함을 알 수 있었다.
- 5) 망간단괴의 Ni^{2+} 흡착반응의 메커니즘은 Freundlich model에 더 잘 부합되는 것으로 나타났으며 반응속도론 관점

에서 2차 반응을 보였다. 그리고 열역학적으로 흡열반응임을 확인하였다.

사 사

본 연구는 한국지질자원연구원의 지원에 의해 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

곽용완, 박재구, 암모니아성 망간단괴 침출액으로부터 코발트의 회수, *한국자원공학회지*, **36**(6), pp. 448-455 (1999).
 남철우, 김병수, 박경호, 환원배소-용융에 의한 망간단괴로부터 코발트, 니켈, 구리 회수, *한국지구시스템공학회지*, **40**(3), pp. 191-197 (2003).
 박경호, 심해저 망간단괴의 처리기술, *한국광물학회지*, **7**(1), (1994).
 Brooke, J. N. and Prosser, A. P., Manganese Nodules as a Sources of Copper and Nickel, *Trans. Inst. Min. Metall.*, **78**, pp. 64-73 (1970).
 Fuerstenau, D. W. and Han, K. N., Metallurgy and Processing of Marine Manganese Nodules, *Mineral Processing and Technology Review*, **1**, pp. 1-83 (1983).
 Han, K. N. and Fuerstenau, D. W., Kinetics of the Extraction of Metals from Deep-Sea Manganese Nodules: Part I. The Pore Diffusion Controlling Case, *Metall. Trans. B*, **7**, pp. 679-985 (1976).
 Huang, Y. S., Zeng, X. P., Hu, X. F. and Liu, F. M., Corrosion Resistance Properties of Electroless Nickel Composite Coatings, *Electrochimica Acta*, **49**, pp. 4313-4319 (2004).
 Iammartino, N. R., Metals from Mn Nodules, *Chemical Engineering*, **81**(25), pp. 52-53 (1974).
 Muller, C., Sarret, M. and Benballa, M., Some Peculiarities in the Codeposition of Zinc-Nickel Alloys, *Electrochimica Acta*, **46**(18), pp. 2811-2817 (2001).
 Murray, D. J., Heary, T. W. and Fuerstenau, D. W., The Adsorption of Aqueous Metal on Colloidal Hydrous Manganese Oxide, *Adsorption of Aqueous Metal*, pp. 74-81 (1967).
 Murray, J. W., Balistrieri, L. S. and Paul, B., The Oxidation State of Manganese in Marine Sediments and Ferromanganese Nodules, *Geochim. Cosmochim. Acts*, **48**, pp. 1237-1247 (1984).
 Nishiyama, T., Kita, H., Sanada, K. Y. and Takahashi, K., The Absorption Behavior of Metal Ions on Manganese Nodules, *J. of Min. Met. Inst of Japan*, **100**, pp. 587-591 (1984).