

심해저 망간단괴의 황산암모늄 분해에 의한 유효 금속성분의 추출

이철태[†] · 오치훈 · 송연호* · 엄명현**

단국대학교 공과대학 화학공학과

*조선대학교 공과대학 화학공학과

**천안공업전문대학 공업화학과

(1994년 1월 10일 접수, 1994년 6월 16일 채택)

The Extraction of Effective Metal Components from Deep-Sea Manganese Nodule by the Decomposition with Ammonium Sulfate

Chul-Tae Lee[†], Chi-Hoon Oh, Yeon-Ho Song* and Myeong-Heon Um**

Dept. of Chem. Eng., College of Eng., Dankook Univ., Seoul 140-714, Korea

*Dept. of Chem. Eng., College of Eng., Chosun Univ., Kwangju 501-759, Korea

**Dept. of Ind. Chem., Cheon An Nat'l Junior Tech. College, Cheonan 330-240, Korea

(Received 10 January 1994; accepted 16 June 1994)

요 약

본 연구는 심해저 망간단괴로부터 망간, 코발트, 니켈 및 구리 등 유효금속성분을 추출할 수 있는 공정 개발을 위해 분해제로 황산암모늄을 이용하는 망간단괴의 분해반응을 조사하였다. 심해저 망간단괴는 황산암모늄에 의해 효과적으로 분해가 이루어졌으며, 아울러 망간, 코발트, 니켈 및 구리 등 주요 유효금속성분들이 추출되었다. 적정 분해조건은 반응온도 500℃, 망간단괴에 대한 황산암모늄의 무게비 4.0, 반응시간 60 min이었다. 분해된 망간단괴의 적정 침출조건은 침출온도 100℃, 침출시간 2 hr, 침출액량 200 ml였다. 위의 조건에서 얻어진 Mn의 추출율은 99%였으며 Co 93%, Cu 99% 그리고 Ni 90%였다.

Abstract—A reaction between deep-sea manganese nodule and $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ was carried out to find a new process for the extraction of manganese, cobalt, nickel and copper from deep-sea manganese nodule. Manganese nodule was decomposed with ammonium sulfate successfully and the effective components in manganese nodule such as manganese, cobalt, nickel and copper were extracted by water leaching of decomposed nodule. The optimum conditions of decomposition were as follows: the reaction temperature 500℃, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ weight ratio manganese nodules 4.0, the reaction time 60 min. The proper conditions of water leaching of decomposed nodule were as follows: the leaching temperature 100℃, the leaching time 2 hr, amount of H_2O 200 ml. Under above conditions, manganese, copper, cobalt and nickel in the nodule were extracted 99%, 99%, 93%, 90%, respectively.

1. 서 론

오늘날 전세계는 육지자원의 고갈에 따라 점차 육지 자원의 부족을 해저자원을 통해 해소하려는 노력을 기

우고 있으며, 이러한 일련의 활동으로서 심해저 광물자원에 관심을 가지고 탐사 및 개발활동이 1970년대 부터 본격화되기 시작하였다. 이 심해저 자원 중 가장 중요한 자원은 망간단괴(manganese nodule) 또는 망

Table 1. Chemical analysis of sample manganese nodule

Comp.	Mn	Fe	Si	Al	Ca	Mg	K	Na	Ni	Cu	Co
%	22.40	12.88	4.41	1.70	1.97	0.93	0.50	0.84	0.92	0.38	0.35

간각(manganese crust)이라 불리는 광물로서 Mn을 주성분으로 Ni, Cu, Co, Fe, Ti 등 40여종의 원소가 화합물 상태로 함유되어 있는 심해저 광물이다. 이 망간단괴는 특히 Mn, Mo, Ti 등의 함량이 육지지각의 평균함량의 100배이상, Ni, Ag, Pb 등은 50배이상 높은 함량을 가지고 있다[1-3]. 전 대양 심해저에 분포되어 있는 망간단괴의 추정 매장량은 학자에 따라 차이는 있으나 최근에는 약 2조 1700억톤으로 추정하고 있으며 장래 육지에 부존되어 있는 자원과 비교하여 개발의 경제성이 높을 때는 미래의 인류의 중요한 자원이 될 것임에 틀림이 없기 때문에 현재의 이 시각에도 미국을 위시한 여러 선진국에서는 이 망간단괴의 탐사를 통한 자원확보 및 제련기술의 개발에 심혈을 기울이고 있다[4-6]. 한편 우리 국내의 경우도 망간단괴에 대한 관심은 높아 1983년 이후 한국해양연구소가 중심이 되어 수차례에 걸쳐 하와이 동남방 Clarion-Clipperton지역에 대한 시료채취, 지구물리탐사 및 성인연구 등을 수행한 바 있으나, 현재까지 이 망간단괴나 또는 망간각을 대상으로 이들이 함유하고 있는 주요금속들에 대한 추출, 분리 및 제련방법에 대한 새로운 연구는 거의 이루어진 바 없는 상태에 있다.

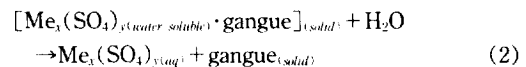
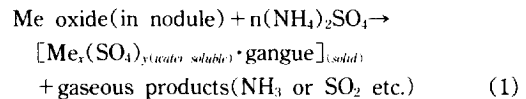
현재까지 전세계적으로 제단된 심해저 망간단괴의 여러 가지 주요 제련기술들은 암모니아 침출법[7], 고온 고압 황산침출법[8], 염화배소 수침출법[9], 건식 용련 합금 황화 습식법[10], 염산 침출법[11], 아황산 침출법[12] 등이 있다. 그러나 기존의 이 공정들은 Co 및 Ni의 낮은 회수율, Cu 및 Ni의 회수과정에서 회수가 용이치 않은 문제점, 모액의 농축, 잔사의 처리문제, 기타 산, 알칼리를 사용함으로써 발생하는 폐산 및 폐알칼리로 인한 수질오염 등 해결해야 할 많은 문제점을 가지고 있다.

따라서 본 연구에서는 이러한 측면에서 중부 태평양 심해저로부터 채취된 망간단괴를 대상으로 기존공정이 갖고 있는 여러 문제점의 해결방안을 강구하는 새로운 추출공정으로서 공업 부산물로서 다량 생산되고 있는 황산암모늄을 분해제[13]로 사용하여 망간단괴의 분해 반응을 조사하고 함유된 Mn, Co, Ni, Cu 및 Fe성분을 추출함으로써, 심해저 망간단괴의 새로운 제련공정의 기초자료를 얻고자 한다.

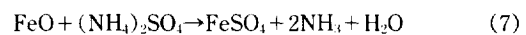
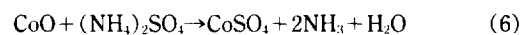
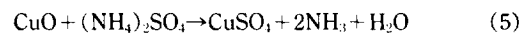
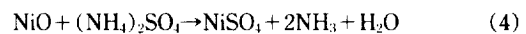
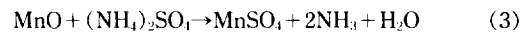
2. 이론적 고찰

본 연구의 목적은 심해저 망간단괴를 대상으로 이를 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 에 화학분해시킨후 망간단괴 중의 유효 금속성분 Mn, Ni, Co, Cu를 추출하는데 있으므로 심해저 망간단괴와 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 와의 반응제에 대한 고찰이 필요하다. 그러나 본 실험에 사용된 심해저 망간단괴는 Table 1에서 볼 수 있는 바와 같이 유효금속성분 Mn, Ni, Co 및 Cu의 총 함량은 28.5% 미만으로 기타 여러 가지 미량의 금속성분들이 존재하고 있으며 타성분이 반응에 미치는 영향 또한 적지 않을 것으로 생각되므로, 심해저 망간단괴와 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 와의 분해반응에 대한 해석이나 이론적 접근은 용이하지 못할 것이다. 그러나 본 반응의 결과 얻어질 수 있는 추출물은 유효금속성분을 중심으로 이루어질 결과이다. 이 유효금속성분이 추출될 수 있는 결과는 유효금속성분이 형성하고 있는 화합물과 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 와의 반응결과로 발생하는 것이므로 망간단괴 중의 유효금속성분이 심해저 망간단괴속에 존재하는 경우 그 구성화합물인 유효금속성분의 산화물과 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 의 반응관계를 고찰해 보는 것은 가능하며 그것으로부터 반응전체의 경향성을 예상해 볼 수는 있을 것이다.

심해저 망간단괴 중의 유효금속성분과 고상의 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 의 반응을 통해 진행 가능한 반응들을 반응계에서 생성가능한 Mn, Ni, Co, Cu 등의 화합물을 기준으로 고려하면 다음과 같이 나타낼 수 있다.



이를 심해저 망간단괴의 유효금속성분에 대한 성분별로 각각의 반응식으로 나타내면 다음과 같은 반응식으로 표현가능하다.



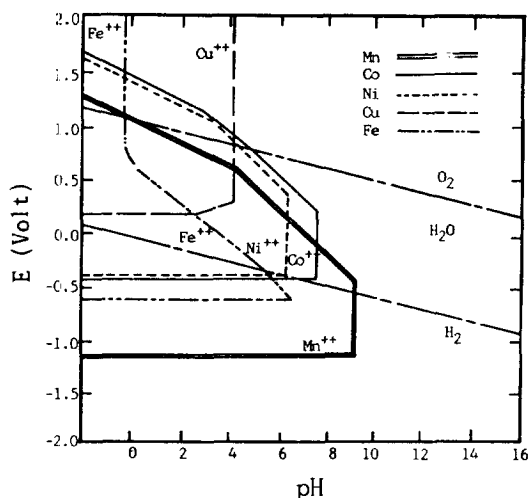
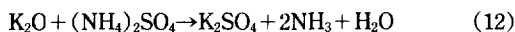
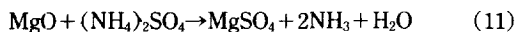
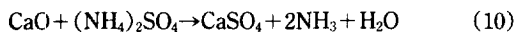
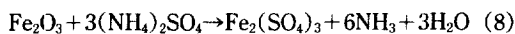


Fig. 1. Combined potential-pH equilibrium diagram for the components(Mn, Ni, Co, Cu, Fe) in manganese nodule-water system, 25°C[14].



이상의 화학식에서 볼 수 있는 바와 같이 생성가능한 화합물은 금속 황산화물이며, 이들은 대부분 수용성으로서 이러한 형태로 유효금속성분이 전화 생성된다면 물에 추출되어 전화율의 증가에 기여케 될 것이다.

이상 제시된 여러 반응 (3)-(13)의 온도변화에 따른 표준자유에너지 변화량은 저자의 관련 연구인 전보[13]에서 계산 검토된 바 있으며, 이 결과에 따르면 반응온도 298-600 K 범위에서 제시된 값으로 어느정도 오차가 있을 것으로 사료되나 전체적인 경향성으로 보아 이들 유효금속 산화물은 공히 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 에 의해 분해가 가능함을 알 수 있다. 따라서 심해저 망간단괴 중 유효 금속성분은 분해될 것으로 볼 수 있다.

Fig. 1은 심해저 망간단괴 중의 유효금속성분 Mn, Co, Ni, Cu와 Fe에 대한 각각의 전위-pH diagram으로부터 합성된 diagram이다[14]. 나타낸 바와 같이 심해저 망간단괴와 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 의 반응에서 얻어진 반응생성물은 수용액에서 이온 상태로 존재할 것이며, 적절한 pH를 조절함으로써 각각의 유효금속성분들을 분리할 수 있을



Fig. 2. Photograph of deep-sea manganese nodule.

것이다.

전위 0 Volt의 기준으로 볼 때 pH 0-4의 범위에서 Fe와 유효금속성분 Mn, Co, Ni, Cu를 분리할 수 있으며, pH 7.4에서 Mn과 나머지 Co, Ni, Cu를 분리할 수 있을 것이다.

이상의 열역학적 검토결과로부터 중부 태평양 심해저로부터 채취된 망간단괴는 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 에 의해 분해가 충분히 이루어질 것으로 예상되며, 분해된 유효금속성분들은 물에 쉽게 용출되어 유효금속성분의 추출, 분리가 충분히 가능할 것으로 사료된다.

따라서 이상의 고찰에 따라 본 연구의 분해반응에서 효과적인 유효금속성분의 추출을 위해서는 수용성 화합물이 얻어질 수 있는 적절한 분해반응 조건이 결정되어야 할 것이다.

3. 시료 및 실험

3-1. 시료

본 실험에 사용한 망간단괴 시료는 한국 해양연구소가 중부 태평양 Clarion-Clipperton 지역 심해저로부터 채취한 망간단괴이며, 분해제로 사용한 황산암모늄은 순도 99%의 시판용 1급 시약을 사용하였다.

3-1-1. 광물시료의 물리화학적 특성

3-1-1-1. 성상

Fig. 2는 본 실험에 시료로 사용된 하와이 동남방 Clarion-Clipperton 지역에서 채취된 망간단괴의 사진이다. 전형적인 망간단괴는 구상 또는 타원체상으로, 외관은 통상 진흙과 같은 흑색 또는 붉은 색을 띠는 것도 있으나

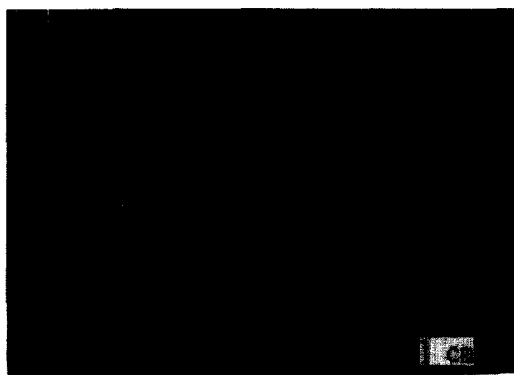


Fig. 3. Cross section of deep-sea manganese nodule.

본 실험에서는 흑색의 것이었다. 성분에 따라 색이 달라지며, Fe 성분이 많은 것은 적다색을, Mn 성분이 많은 것은 청흑색을 띠고 있다. 그리고 Fig. 3은 이 Clarion-Clipperton 지역에서 채취된 망간단괴를 절단하여 그 내부를 찍은 사진이다. 내부에는 작은 중심핵이 있고, 이 핵을 감싸듯이 Fe, Mn 산화물이 층상으로 발달하여 금속 성분이 풍부한 외곽을 구성하고 있다. 외곽 부분에는 깨진 부분이 자주 발달하여 점토로 충전되어 있다. 이는 일반적인 망간단괴의 성상과 일치되는 것이다[15].

망간단괴의 크기, 형태, 표면의 상태 등은 다양하며 크기는 850 kg 정도의 거대한 것과 50 kg 정도 크기의 것도 가끔 채취되지만, 일반적으로 장경 20 cm 이하, 보통 2-8 cm 정도의 것이 많으며, Fig. 2에서 나타난 바와 같이 본 연구에서 사용된 심해저 망간단괴는 2-5 cm 정도의 것이었다. 또한 규질 점토 층의 망간단괴는 표면이 거칠은 것들 뿐이며 부존량은 일반적으로 수 kg/m² 이하이고 심해 점토 층의 망간단괴는 표면이 거칠은 것보다 매끄러운 것이 많은 것으로 보고되어 있다[16]. 본 실험에 사용된 것은 수심 4,800 m 지역에 존재하는 것으로 표면이 매끄러운 것이었다.

망간단괴의 핵은 주로 화성암(현무암 등), 경석, 퇴적물(석탄암 등), 화석(유공충 등)에서 생성되며 이 핵의 둘레에 두께 0.25-1 mm의 철, 망간 산화물의 박층이 거의 동심원상에 호층이 되어 있다[17]. 이 성층 구조는 Fig. 2에 나타난 것처럼 단순한 동심원상의 것, 두 개 이상의 단괴가 부착되고 그 주위를 새로운 성층 구조가 둘러싸고 있는 것 등이 있다. 이 외곽 부분은 매우 미소한 입자가 혼재되어 일반적으로 비정질이다. 따라서 비표면적이 현저하게 크다. 이러한 사실은 이 망간단괴의 X-선 회절분석 결과에서도 입증된다. Fig. 4에 나타난 바와 같이 망간단괴 시료는 비정질로 확인되며 이를 450°C, 650°C로 강열한 결과도 head sample과

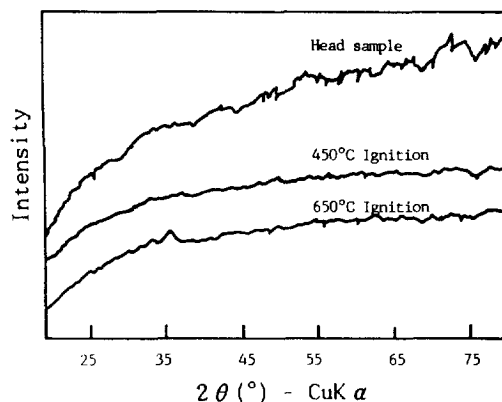


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of sample manganese nodule.

마찬가지로 확인될 수 있는 뚜렷한 결정상은 나타나지 않았다.

그리고 Fig. 5는 망간단괴의 내부를 자세히 보기 위하여 찍은 광학현미경 사진이다. 나타난 바와 같이 (a) 및 (b)에서 퇴적물이 층상으로 발달하고 있음을 알 수 있으며, (c) 및 (d)에서 공극을 동반하는 것을 볼 수 있다.

3-1-1-2. 유가금속의 분포상태

Table 1은 본 실험에 사용된 심해저 망간단괴에 함유된 성분의 화학분석 결과이며 이의 분석은 KS공업 규격[18]과 EDX방법에 의해 실시하였다. 분석결과 Table 1에 나타난 바와 같이 Mn 22.4%, Fe 12.88% 그리고 미량의 Co, Ni, Cu 성분을 함유하고 있음을 보여주고 있으며 본 실험에서 시료로 사용한 망간단괴가 주로 Mn과 Fe로 구성되어 있음을 알 수 있었다.

이상의 화학분석치, X-선 분석 결과 및 현미경 조직 등으로부터 망간단괴는 철 및 망간 산화물과 규산, 점토질 암석 부분의 세 부분으로 구성되어 Ni, Co, Cu 등의 중금속은 Fe 상 또는 Mn상에 함유되어 있다고 생각할 수 있다.

따라서 망간단괴의 외곽부를 구성하는 광물은 연구 제안된 망간단괴의 생성원인[19]을 고려해 볼 때 초미립자로서 비정질이므로, 순수한 구성 물질을 추출, 분리하는 것은 곤란할 것으로 생각된다. 즉 Ni, Co, Cu 등은 단체광물로서 존재치 않으므로 부선, 자선, 비중선광 등의 종래의 선광방법으로는 이것들의 금속 성분을 분리 농축하는 일이 곤란한 것이다. 지금까지 제안된 망간단괴 제련법은 모두 습식 처리를 주로 하고 있으며 건식을 사용하는 경우에도 그것은 습식 처리를 위한 전처리적인 성격을 갖는 것임은 바로 이러한 망간단괴 자신의 물리, 화학적 성질과 밀접한 관계때문인 것이다.

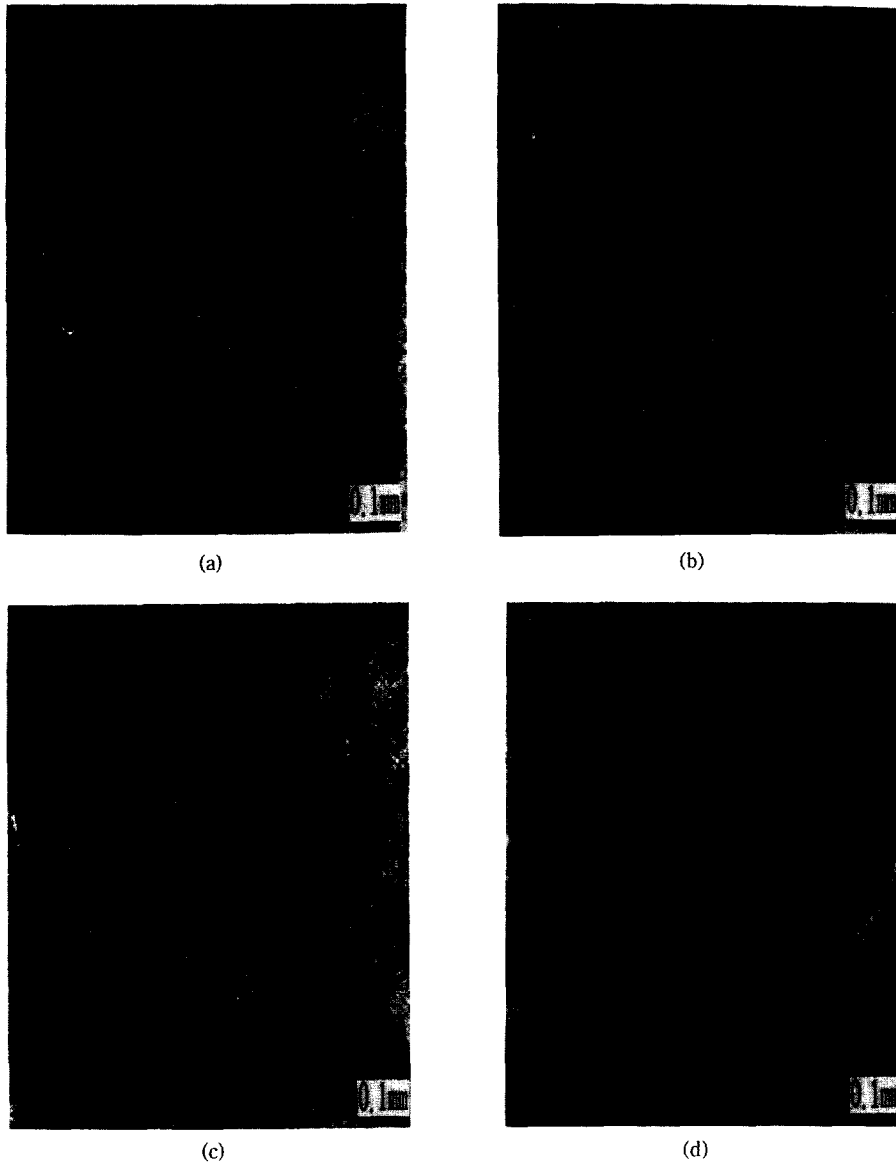


Fig. 5. Optical micrographs of the cross section of deep-sea manganese nodule(magnification: 50 times).

따라서 망간단괴는 그 특수한 성상으로 인해 통상의 선광 수단으로는 농축할 수가 없으며 원광석을 저품위 ($\text{Cu} + \text{Ni} + \text{Co} < 3\%$) 그대로 전량 처리하지 않으면 안 되는 것이다. 이 점이 바로 망간단괴 제련의 어려운 점이다.

3-1-2. 시료의 준비

실험에 사용한 망간단괴는 각 입도별로 분리하여 -250 mesh의 것을 110°C air bath속에서 2시간 건조시키고 desiccator속에서 48시간 건조시킨 것을 이후의

Table 2. Sieve analysis of sample manganese nodule

Mesh	250/270	270/325	325/400	- 400	Total
%	22.5	19.8	48.9	8.8	100

실험에 사용하였으며, 이 시료의 입도분포는 Table 2에 제시된 바와 같다. 그리고 분해제로 사용한 황산암모늄은 desiccator속에서 48시간 건조시킨 것을 사용하였다.

3-2. 실험

3-2-1. 망간단괴의 황산암모늄 분해장치 및 유효성분 침출장치

본 연구에서는 황산암모늄을 분해제로 사용하여 심해저 망간단괴를 화학적으로 분해시키고 분해된 심해저 망간단괴로부터 유효성분을 침출시키는 공정을 조사하는 것이다. 황산암모늄을 분해제로 사용하는 이 공정은 저자가 이미 제안한 방법으로서, 그 분해반응 장치는 관련된 전보[13, 20]에서 제안된 것과 동일하며 분해된 망간단괴에서 유효성분의 침출장치 또한 전보[13, 20]에서 사용된 것과 동일하다.

3-2-2. 실험방법 및 분석

3-2-2-1. 침출실험

망간단괴시료 50 g에 대해 황산암모늄 400 g을 혼합한 후 autoclave에 장입하고 온도가 400℃ 인 반응온도에서 90분간 반응시킨다. 반응이 종료되면 반응생성물을 실온에서 냉각한 다음 전체 생성물의 1/50을 분취하여 물로 침출시킨다. 이 때의 반응조건은 황산암모늄을 사용하여 분해시키는 여러 연구[13, 21]의 결과를 기준으로 정한 것이다.

침출한 후에 침출용액 전체를 glass filter(G_4)로 여과하여 여액과 잔사를 분리한다. 이 여액을 250 ml volumetric flask에 담아 표선까지 증류수로 묽힌다. 이 중의 일정량을 분취하여 용액 중에 함유되어 있는 Mn, Co, Ni, Cu 및 Fe 등 각 성분의 침출율을 화학분석에 의해 결정하였다.

각각의 침출율은 다음과 같이 정하였다.

각 성분의 침출율(%)

$$= \frac{\text{침출된 각 성분의 양}}{\text{기준 시료 망간단괴 1g 중의 각 성분의 양}} \times 100$$

3-2-2-1. 망간단괴의 황산암모늄에 의한 분해

110℃ air bath 중에서 2시간 건조시키고 desiccator 속에서 냉각시킨 망간단괴 시료와 황산암모늄을 각각 일정량씩 취한뒤 잘 혼합하여 반응용기에 담아 반응관 속의 정해진 위치에 넣고 N_2 gas로 공기를 충분히 치환시킨다. 시료가 담긴 반응용기를 로의 가열부 밖에 위치하게 한 다음 로의 온도가 소정의 반응온도에 이르도록 한다.

로가 소정온도를 유지하면 반응관을 움직여 일정온도로 유지된 관상로의 중심에 반응용기가 오도록 한 다음 반응관의 입구와 출구에 gas 출입구를 설치한 고무마개로 packing 한뒤 소정온도에서 소정시간 반응시킨다.

반응이 종료되면 반응용기가 위치한 반응중심부를 로의 외부로 이동시킨후 급냉시키고 반응용기의 온도가

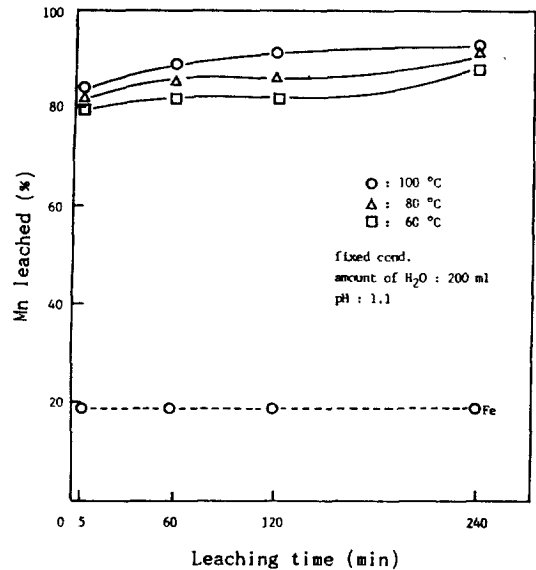


Fig. 6a. Effect of leaching time and temperature on the leaching of Mn component from decomposed nodule.

실온까지 냉각된 다음 반응용기속의 반응 생성물을 물로 침출시킨다. 이 중에 일정량을 분취하여 용액 중에 함유되어 있는 Mn 성분의 추출량을 화학분석에 의해 정량하였으며, 망간단괴의 분해전화율은 다음과 같이 정하였다.

전화율(%)

$$= \frac{\text{여액 중의 Mn 성분의 양}}{\text{망간단괴 중에 함유된 Mn 성분의 양}} \times 100$$

4. 실험결과 및 고찰

4-1. 망간단괴로부터 유효금속성분의 추출

먼저 새로운 분해제로 사용한 황산암모늄에 의해 중부 태평양 심해저로부터 채취된 망간단괴로부터 Mn, Co, Ni, Cu 및 Fe 등 각 성분의 추출 여부와 분해반응 조건을 조사하기 위한 실험의 침출조건을 조사하였다.

본 침출실험에서는 침출온도, 침출시간, 침출액량 등을 변수로 하였다.

4-1-1. 침출온도와 침출시간의 영향

Fig. 6a, b, c, d는 침출온도를 60℃, 80℃, 100℃로 변화시키면서 침출시간에 따른 Mn, Ni, Co, Cu 및 Fe 성분의 침출율을 조사한 것이다. 단 여기서 Fe는 100℃만의 것이다. 나타낸 바와 같이 Mn, Ni, Co, Cu 등의 성분은 공히 침출온도가 높을수록, 침출시간이 길수록

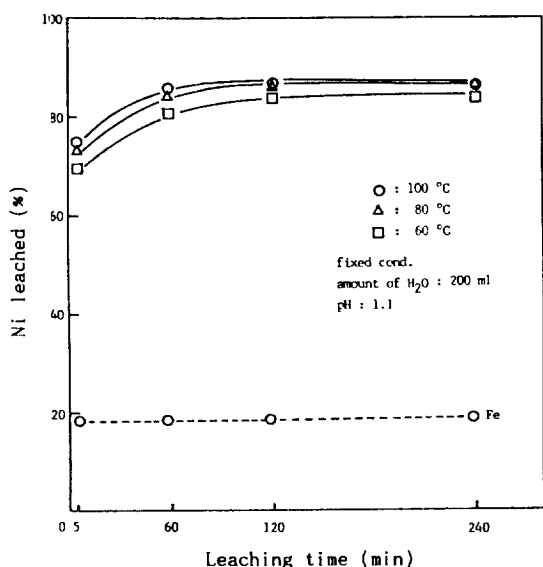


Fig. 6b. Effect of leaching time and temperature on the leaching of Ni component from decomposed nodule.

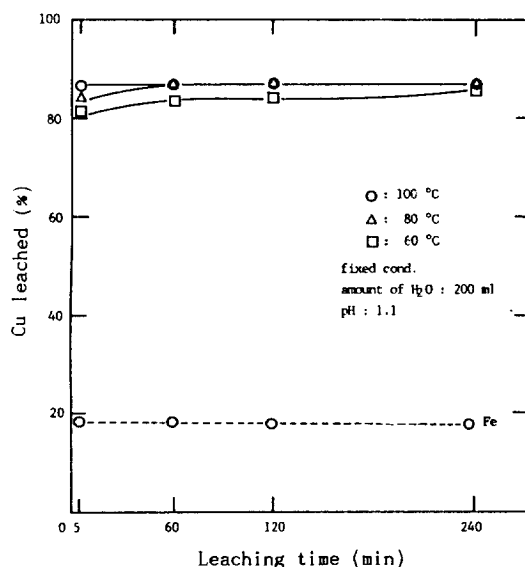


Fig. 6d. Effect of leaching time and temperature on the leaching of Cu component from decomposed nodule.

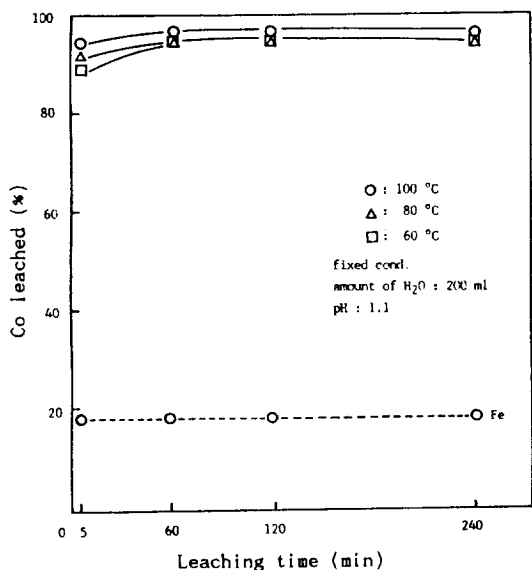


Fig. 6c. Effect of leaching time and temperature on the leaching of Co component from decomposed nodule.

침출율은 증가하였다. 그 중 특히 Mn 성분은 침출온도의 영향이 다른 성분에 비해 비교적 큰 편이었으나 전체적인 경향은 비슷하며, 침출시간 2hr에서 공히 일정한 침출값에 도달하였다.

이 때 반응생성물이 물에 용출되면서 침출액의 pH는 1.1로서 앞서 망간단괴 중 유효금속성분의 전위-pH diagram에서 설명하였던 바와 같이 원하는 pH조건안에 포함되며, 더욱이 이 조건하에서 철의 추출율은 100°C의 경우 20% 미만에 이르러 분리효과 또한 기대할 수 있었다. Fe성분이 타성분에 비해 그 추출율이 저조한 것은 철산화물이 황산암모늄에 의해 분해되어 FeSO₄로 생성되는 경우, 이것이 물에 대한 용해도가 극히 낮아지기 때문인 것으로 생각된다.

4-1-2. 침출액량의 영향

Fig. 7은 침출용액인 물의 양이 유효금속성분의 침출에 미치는 영향을 조사하기 위해 반응생성물 5g, 침출온도 100°C, 침출시간 2hr에 대해 물의 양을 50-250 ml로 변화시키며 유효성분의 침출율을 조사한 것이다. Fig. 7에 나타난 바와 같이 침출액량이 증가됨에 따라 침출율도 증가하였으나 침출액량 200 ml에서 침출율은 평형치에 도달하였다. 따라서 이상의 침출실험결과로부터 침출조건은 침출온도 100°C, 침출시간 2 hr, 침출액량 200 ml로 나타났다. 이후의 실험에서 망간단괴의 분해 반응 전환율은 본 침출조건을 적용하여 결정하였다.

4-2. 망간단괴의 황산암모늄에 의한 분해

4-2-1. 전체적인 경향성

망간단괴의 황산암모늄에 의한 분해과정에서 비교적 중요한 변수가 될 것으로 사료되는 반응온도와 분해제인

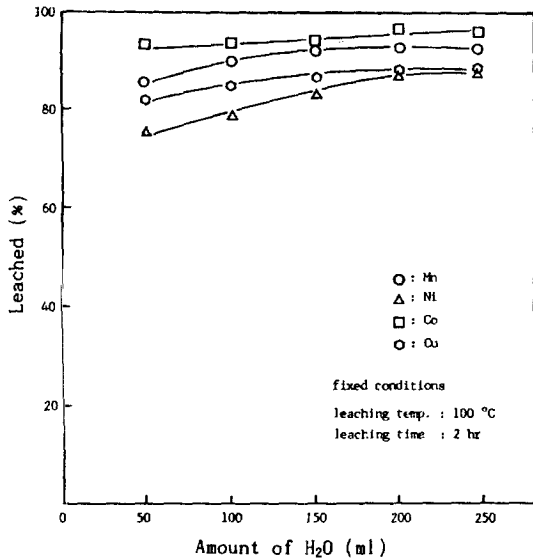


Fig. 7. Effect of amount of H_2O on the leaching of effective components from decomposed nodule.

황산암모늄의 양의 두 반응조건을 변화시키며 얻어진 반응생성물을 물로 침출시켜 Mn성분을 기준으로 전체적인 분해 반응성을 조사하였다. 이 때 물의 침출조건은 앞서 조사된 침출온도 $100^\circ C$, 침출시간 2 hr, 침출액량은 시료 1.0 g에 대해 200 ml의 조건이다.

Fig. 8은 그 결과로서 망간단괴 시료 1.0 g, 반응시간 1 hr을 기준으로 황산암모늄의 양은 시료 망간단괴에 대한 무게비로서 1.0에서 8.0까지 변화시키고 동시에 반응온도를 $350^\circ C$ 에서 $500^\circ C$ 까지 변화시키면서 각각의 조건에서 얻어진 반응생성물을 물로 침출시켜 얻어진 수용액 중의 Mn성분의 양을 정량하여 이를 기준으로 전화율을 나타낸 것이다.

이 전화를 결정에 있어서 Mn성분을 기준으로 한 것은 앞서 침출실험에서 Ni, Co, Cu의 주요 유효성분이 Mn 성분과 동일한 경향성을 나타낸 것에 따른 것이다.

먼저 황산암모늄의 양에 따른 영향을 살펴보면 반응 온도 $350\text{--}500^\circ C$ 영역에서 황산암모늄의 무게비가 증가하면서 추출된 망간 금속의 양이 증가하여 각각의 반응 온도 조건에서 달라지기는 하나 일정량의 황산암모늄의 조건에서 최고의 분해전화율이 얻어지나 그 이상의 무게비에서는 오히려 감소하는 경향을 나타내고 있다. 그리고 이와 같은 경향성은 반응온도의 경우에서도 유사한 것으로서 반응온도가 증가함에 따라 전화율이 증가하였으나 황산암모늄의 양의 변화에는 관계없이 반응 온도 $500^\circ C$ 에서 가장 높은 전화율이 얻어졌으며 그 밖의 조건에서는 이 조건에서 얻어진 최고값에 이르지

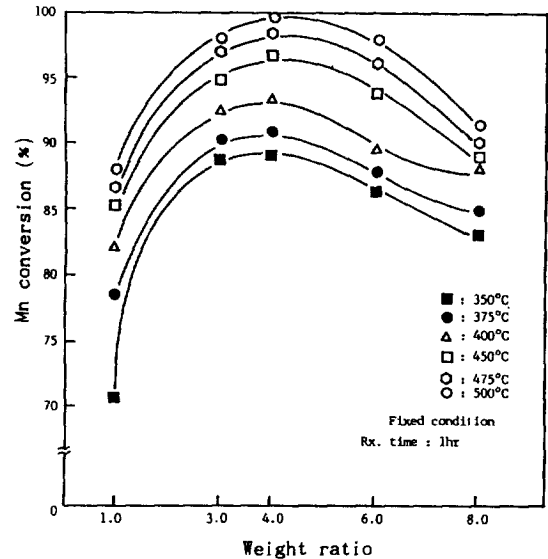


Fig. 8. Effect of quantity of $(NH_4)_2SO_4$ and temperature on the decomposition of manganese nodule with $(NH_4)_2SO_4$.

못하였다.

이상의 결과로 볼 때 망간단괴와 황산암모늄의 분해 반응에서는 반응 온도 및 황산암모늄의 양이 증가할수록 Mn성분을 추출하는데 유리하며, 반응시간 1 hr의 조건 하에서 반응 온도 $500^\circ C$, 망간단괴시료 1.0 g에 대한 황산암모늄의 무게비 4.0에서 가장 좋은 결과를 나타내나, 일정조건 이상의 경우에는 오히려 반응에 불리한 영향을 미치고 있음을 알 수 있었다. 이러한 경향성에 대한 이유는 추출반응기구를 검토하는 부분에서 설명하고자 한다.

4-2-2. 반응 온도 및 반응시간이 분해반응에 미치는 영향

4-2-2-1. 반응 전화율

Fig. 9는 반응온도가 망간단괴의 분해 전화율에 미치는 영향을 알아보기 위하여 망간단괴 시료 1.0 g에 대한 $(NH_4)_2SO_4$ 의 무게비 4.0의 조건하에서 반응 온도를 $375^\circ C$, $400^\circ C$, $450^\circ C$, $475^\circ C$, $500^\circ C$, $550^\circ C$ 로 변화시키며 반응시간에 따른 망간의 분해전화율을 조사한 것이다. Fig. 9에서 볼 수 있는 바와 같이 반응 온도에 따른 전반적인 경향을 보면 반응 온도가 상승함에 따라 그 분해전화율이 증가하고 있다.

여기서 반응 온도 $375^\circ C$, $400^\circ C$, $450^\circ C$ 의 경우 그 이상의 온도에서 나타나는 분해전화율에 비해 낮은 분해전화율을 보여주고 있다. 이는 반응 온도가 높을수록 황산암모늄 자체의 분해속도가 빨라져 전체 반응에 영향을

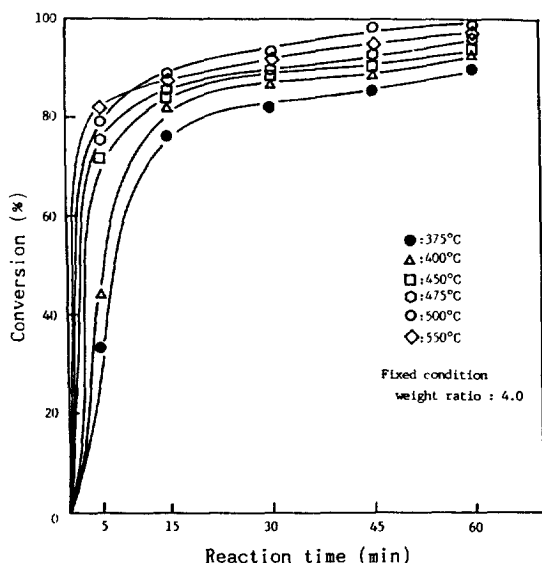


Fig. 9. Effect of temperature on the decomposition of manganese nodule with $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

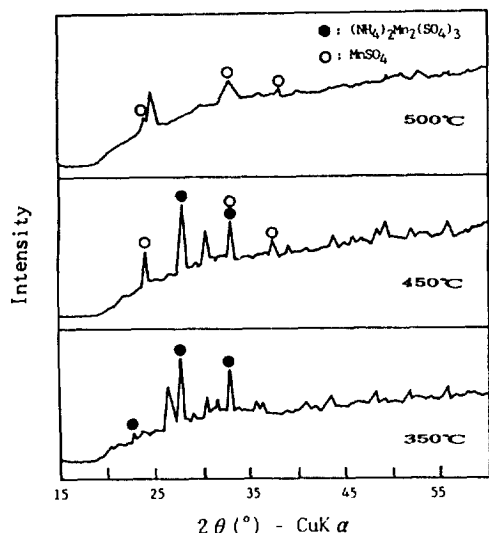


Fig. 10. X-ray diffraction patterns of the decomposed manganese nodule with $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ at various temperatures.

주는 일반적인 현상이다. 그러나 550°C에서 얻어진 최고분해전환율이 500°C에서 얻어지는 최고분해전환율보다 낮은 경향을 보이고 있는데 이와 같은 현상은 망간단괴와 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 반응계의 특성으로서 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 를 분해제로 사용한 여러 연구[20, 21]에서 나타나는 공통적인 현상이다. 본 연구에서도 마찬가지로 550°C에서의

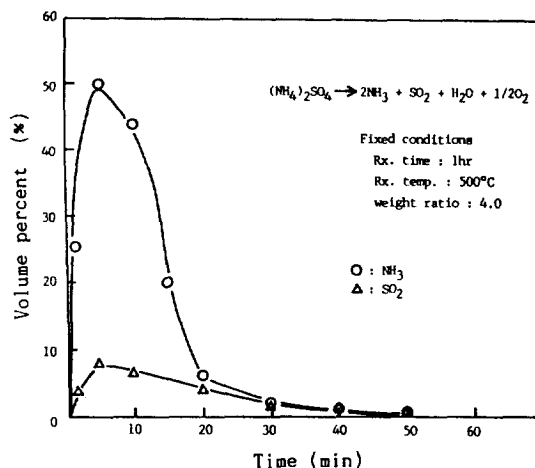


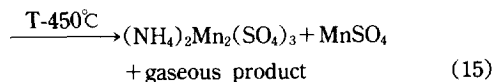
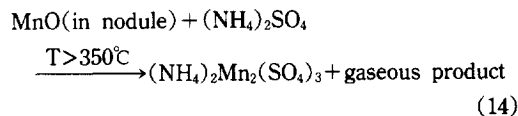
Fig. 11. Analysis of product gases from the decomposition of manganese nodule with $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

최고분해전환율이 500°C보다 낮아지는 현상은 반응온도가 지나친 고온인 경우 생성된 반응생성물이 다시 분해되기 때문이며 최고분해전환율에 요구되는 시간에 이르기 전에 황산암모늄이 이미 분해되어 반응에 기여하지 못하게 되기 때문인 것으로 사료된다.

4-2-2-2. 고체 반응생성물의 X-선 회절분석

Fig. 10은 반응시간 1 hr, 망간단괴에 대한 황산암모늄의 무게비 4.0의 조건에서 반응온도에 따라 생성된 반응생성물의 X-선 회절 분석 결과이다. 나타낸 바와 같이 앞서 Fig. 3에서 보았던 심해저 망간단괴의 head sample의 경우와는 달리 반응온도 350°C인 경우 $(\text{NH}_4)_2\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ 의 회절선이 나타나고, 반응온도 450°C에서 $(\text{NH}_4)_2\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ 와 MnSO_4 의 회절선이, 그리고 500°C에서는 MnSO_4 의 회절선만이 나타나고 있다[22, 23]. 이러한 결과는 $(\text{NH}_4)_2\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ 가 불안정하여 고온에서 분해하여 MnSO_4 로 전환되기 때문이다.

위 결과로부터 온도에 따른 심해저 망간단괴의 분해 반응을 고려하면 다음과 같이 표현할 수 있다.



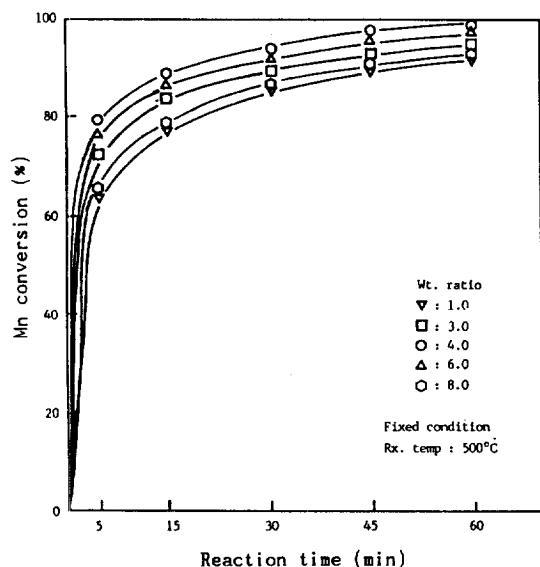
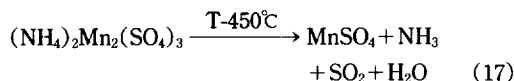


Fig. 12. Effect of quantity of $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ on the decomposition of manganese nodule with $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

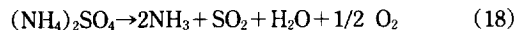


4-2-2-3. 생성 gas의 분석

앞서의 X-선 회절 분석 결과로부터 심해저 망간단괴 중의 유효금속성분들은 황산암모늄에 의해 황산화되어짐을 알 수 있으므로 이를 확인하기 위해 본 반응계에서 생성되는 생성 gas를 조사하였다.

Fig. 11은 이를 위해 반응온도 500°C , 망간단괴에 대한 황산암모늄의 무게비 4.0의 조건하에서 심해저 망간단괴의 분해반응에서 생성되는 gas 중 반응에 직접적으로 관련되는 NH_3 및 SO_2 gas의 생성관계를 gas 검지관을 사용하여 반응시간 변화에 따라 조사한 것이다.

본 반응계에서 생성되는 NH_3 및 SO_2 gas의 양 및 그 상대적인 양적 관계는 순수한 황산암모늄의 자체 분해시 다음과 같다.



즉 2몰의 NH_3 와 1몰의 SO_2 로 분해되나, Fig. 11에서 보는 바와 같이 NH_3 의 생성은 SO_2 의 생성보다 월등히 많은 결과를 나타내고 있다. 이는 유효성분 금속산화물의 경우 반응에 관여하는 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 중의 NH_4^+ 부분이 SO_4^{2-} 가 반응에 관여됨에 비하여 월등히 적기 때문에 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 가 반응에 참여한 후 생성되어 나오는 NH_3 gas는 많지만, 본 반응계에는 반응에 관여하는 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 중의 SO_4^{2-} 부분이 매우 크기 때문에 생성

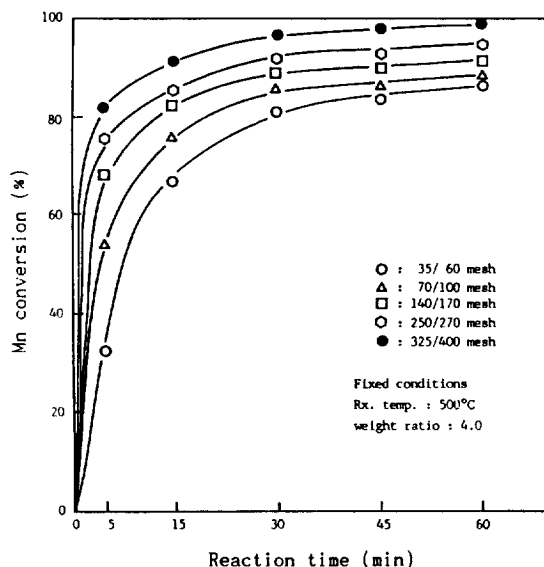


Fig. 13. Effect of particle size on the decomposition of manganese nodule with $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

되어 나오는 SO_2 gas가 적은 것이다. 이러한 SO_2 gas의 생성이 적은 점과 심해저 망간단괴 시료의 유효성분들을 고려해 볼 때 본 반응계에서 SO_4^{2-} 가 반응에 관여, 진행되는 반응형태로서는 심해저 망간단괴 중의 유효성분 금속산화물들과 반응하여 금속 황산화물이 형성되는 반응이 가장 유력할 것으로 사료된다.

한편 생성되는 NH_3 와 SO_2 gas의 양을 비교해 보면 전체적으로 그 volume비가 $\text{NH}_3 : \text{SO}_2 = 5 : 1$ 의 형태를 유지하고 있어 이의 비율은 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 만의 자체분해되는 경우 얻어질 수 있는 양론비로서 2 : 1과는 매우 다른 결과이다.

그러므로 이는 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 의 NH_4^+ 및 SO_4^{2-} 가 모두 반응에 참여하나, 저온에서는 NH_4^+ 와 SO_4^{2-} 가, 고온에서는 SO_4^{2-} 만이 반응에 관여함을 의미하며, 이 경우의 SO_4^{2-} 는 유효금속성분을 황산화시키는데 소모되어 심해저 망간단괴 중의 유효금속성분들과 반응하여 금속 황산화물로 생성케 된다. 따라서 앞서의 X-선 회절 분석 결과와 마찬가지로 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 가 심해저 망간단괴의 구성성분인 유효금속성분과 반응하여 ammonium metal sulfate 및 metal sulfate의 형태로 진행된다고 볼 수 있다.

4-2-3. 황산암모늄의 양이 반응 전하율에 미치는 영향

앞서 4-2-1에서 Mn의 추출량이 무게비 4.0이상이 되는 경우 그 추출량이 오히려 감소하는 결과를 나타내었던 것과 관련하여 황산암모늄의 양이 반응에 어떠한 영향을 미치는가를 좀 더 자세히 검토하고자 반응온도를

500°C로 고정시키고 망간단괴 1.0 g에 대한 황산암모늄의 무게비를 1.0에서 8.0까지 변화시키면서 반응시간에 따른 그 전화율을 조사하였다.

Fig. 12는 이의 결과로서, 나타난 바와 같이 황산암모늄의 무게비 변화에 따른 전반적인 경향은 무게비가 증가할수록 전화율도 증가하여 무게비 4.0에서 최고 전화율을 나타내나, 그 이상에서는 오히려 앞서 4-2-1에서와 같이 감소하는 경향을 보이고 있다. 이처럼 일정량 이상의 황산암모늄이 존재할 때 추출율이 감소하는 현상은 본 반응계의 실험장치상의 특성으로 황산암모늄을 분해제로 사용한 여러 연구[20, 21]에서 공통적으로 나타나는 현상으로 그 이유를 설명한 바 있다.

따라서 본 실험장치의 반응계에서는 황산암모늄의 무게비 4.0이 적절할 것이며 지나친 양의 황산암모늄의 도입은 오히려 반응계에 좋지 못하다.

4-2-4. 망간단괴의 입도가 전화율에 미치는 영향

Fig. 13은 중부 태평양 심해저로부터 채취된 망간단괴의 입도가 반응에 미치는 영향을 조사하기 위해 반응온도 500°C, 심해저 망간단괴 1.0 g에 대한 황산암모늄의 무게비 4.0의 조건하에서 망간단괴 시료의 입도를 35/60, 70/100, 140/170, 250/270, 325/400 mesh의 5가지로 선정하여 반응시간에 따른 망간의 추출율을 조사한 것이다. Fig. 13에 나타난 바와 같이 중부 태평양 심해저로부터 채취된 망간단괴는 입도가 미세할수록 전화율이 증가함을 알 수 있으나, 입도 35/60 mesh에서도 80% 이상의 전화율을 보이고 있다. 따라서 공업적인 견지에서는 망간단괴의 입도를 너무 미세하게 분쇄할 필요가 없을 것으로 사료된다.

4-2-5. 적정조건에서 유효성분의 회수율

분해반응에 대한 본 반응계의 적정조건은 반응온도 500°C, 중부 태평양 심해저로부터 채취된 망간단괴 시료 1.0 g에 대한 황산암모늄의 무게비 4.0 그리고 반응시간이 길어질수록 그 분해율은 증가하지만 반응시간 15분이면 평형치의 90%에 가까운 값이 얻어지므로 적정 반응시간은 15분이상 공업적 여건에 따라 선정함이 바람직하다고 생각된다. 그러나 본 연구에서는 기존의 제안된 여러 침출공정들이 많은 반응시간이 소요되었음을 감안한다면 반응시간 1 hr는 무난할 것으로 생각된다.

Fig. 14는 이 조건을 입도 250 mesh의 크기로 분쇄하여 본 실험에 사용된 망간단괴 시료에 적용하여 얻어진 반응생성물로부터 유효금속성분들의 회수율을 나타낸 것이다. 침출시 pH 조건은 2.25였다. Fig. 14에서 보는 바와 같이 Mn과 Cu의 경우 99%이상, Ni 90%이상, Co 93%이상의 추출율을 얻을 수 있었으나, 철의 경우는 앞서 황산암모늄의 무게비 8.0인 경우 침출액의 pH가

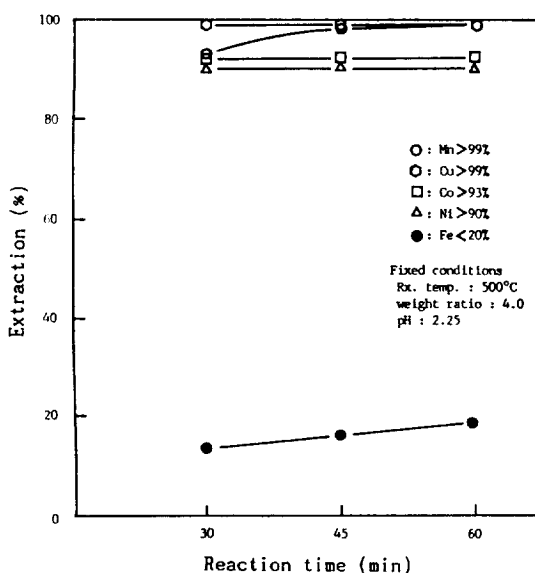


Fig. 14. Extraction of various components from decomposed manganese nodule under the investigated proper condition.

1.1이었던 것에 비해 더욱 낮아졌다.

4-3. Scale up test

앞서 분해반응 조건을 위한 실험에서 심해저 망간단괴의 양이 1.0 g 기준이었으므로 직접 공업화를 위해 망간단괴의 양을 50배로 늘리고, 황산암모늄의 무게비는 조사된 조건 4.0으로 200 g 그리고 반응온도는 500°C로 적용하여 반응시켰으며, 반응생성물의 침출실험에서는 다단 침출공정을 적용키로 하여 유효금속성분을 추출하는 공정을 실험하였다. 본 연구에서는 다단 추출실험에서 첫단계의 처리만 실시하였으며 Fig. 15는 이에 대한 가상적인 공정도이다. 이의 관련부분은 추후 연구 발표하고자 한다.

Fig. 15에 나타난 바와 같이 유효금속성분들의 분리 및 공정상 침출액은 산성이므로 이의 중화를 위한 pH 조절은 분해반응에서 부산되어지는 NH_3 gas를 이용하므로서 별도의 중화제는 필요치 않으며, 오히려 고농도의 NH_3 를 회수할 수 있다.

4-4. 공정에 대한 검토

이상의 실험결과로부터 중부 태평양으로부터 채취된 심해저 망간단괴는 분해반응의 적정조건인 반응온도 500°C, 망간단괴에 대한 황산암모늄의 무게비 4.0의 조건하에서 분해되고 침출되어 99.9%의 Mn성분이 추출되고, 이 Mn 함유용액에는 Co, Ni 및 Cu 등의 유효금

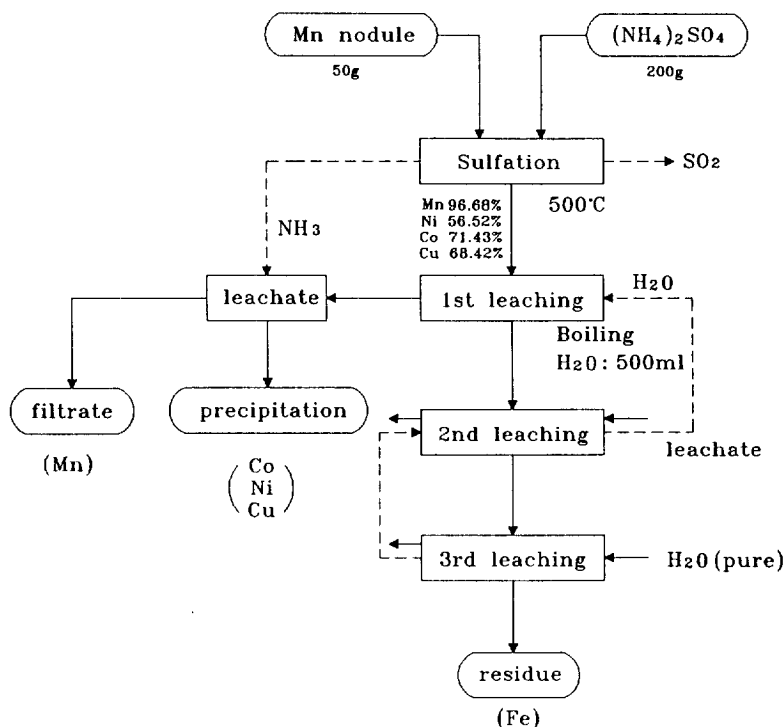


Fig. 15. Scale up test for the hypothetical process for the extraction of effective components from manganese nodule.

Table 3. Comparison of main process

○ : Advantage, × : Disadvantage

Process	Ammonia leaching method	High temperature -high pressure leaching method	Chlorinating-roasting leaching method	Smelting-sulfating leaching method	SO ₂ leaching method	This study
Cond.						
Temperature	600°C	240-250°C	500°C	1,400°C	Room temp.	475-500°C
Pressure	atmospheric	35 atm	atmospheric	atmospheric	atmospheric	atmospheric
Rx. Time	pressure		pressure	pressure	>4 hrs	1 hr
Drying	○	○	×	×	○	○
Agent	NH ₃	H ₂ SO ₄	HCl		SO ₂ gas	H ₂ O, (NH ₄) ₂ SO ₄
Recycle	Yes	Yes	Yes			Yes
Recovery of Co, Ni, Cu	Co<70% Ni<90% Cu<90%	Co<70% Ni<90% Cu<80%	Co<95% Ni<95% Cu<85%	Co<60% Ni<90% Cu<80%	Co<95% Ni<95% Cu<80%	Co>93% Ni>90% Cu>99%
Equipment of corrosion resisting	No	Yes	Yes	Yes	No	No
Poison	No	No	Yes	No	No	No
Environmental contamination	×	×	×	○	×	○
Recovery of Mn	×	○	○	○	○	○

속성분들이 존재하며 이후 분리 회수되어질 것이다.

Table 3은 이러한 가상적인 공정이 이루어진다는 조건하에 기존의 망간단괴 처리공정과 본 연구인 황산암모늄 분해법을 비교한 것이다. 나타낸 바와 같이 본 연구인 황산암모늄 분해법이 우수함을 알 수 있다.

결론적으로 본 연구에서 분해제로 사용하는 황산암모늄이 현재는 특별한 용도가 없는 공업부산물인 점을 고려한다면 황산암모늄에 의한 심해저 망간단괴의 분해 및 이에 따른 분리공정들은 계속 검토 조사되어야 할 가능성있는 공정으로 사료된다.

5. 결 론

이상 중부 태평양 심해저로부터 채취된 망간단괴를 대상으로 새로운 분해제로 황산암모늄을 이용하여 유효금속성분을 추출해 본 결과는 다음과 같다.

(1) 본 연구에서 심해저 망간단괴는 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 에 의해 효과적으로 분해가 이루어졌으며, 아울러 망간, 코발트, 니켈 및 구리 등 주요 유효금속성분이 추출되었다.

(2) 망간단괴 중의 Mn성분은 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 에 의해 $(\text{NH}_4)_2\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ 및 MnSO_4 로 전산화되었다.

(3) 적정 분해조건은 반응온도 500°C , 심해저 망간단괴에 대한 황산암모늄의 무게비 4.0, 반응시간은 60 min이었으며, 적정 침출조건은 침출온도 100°C , 침출시간 2 hr, 침출액량 200 ml였다.

(4) 위의 조건하에서 단괴 중의 Mn, Cu, Co, Ni 성분은 각각 99%, 99%, 93%, 90%씩 추출되었으며 상대적으로 Fe성분은 20%미만으로 추출되어 분리효과를 기대할 수 있었다.

감 사

본 연구를 위해 광물시료를 제공해 주신 한국해양연구소 심해저 탐사사업단 단장 강정극 박사님께 감사드립니다.

참고문헌

1. Brooke, J. N. and Prosser, A. P.: *Inst Min. Metall.*,

79, C78(1969).
 2. Fuerstenau, D. W., Herring, A. P. and Hoover, M.: *Trans. Soc. Min. Engrs.*, **254**, 205(1973).
 3. Iammartino, N. R.: *Chem. Eng.*, **81**, 52(1974).
 4. Mero, J. L.: "The Mineral Resources of the Sea", Elsevier Pub. Co., Amsterdam(1965).
 5. Lee, J. H., Gilje, J., Zeitlin, H. and Fernando, Q.: *Environ. Sci. Technol.*, **12**, 1428(1978).
 6. Okabe, T. and Okuwaki, A.: *化學工業*, **30**, 84(1979).
 7. Han, K. N., Hoover, M. and Fuerstenaw, D. W.: *Int. J. Miner. Process.*, **1**, 215(1974).
 8. Fuerstenau, D. W., Herring, A. P. and Hoover, M.: *Trans. AIME*, **253**(3), 205(1973).
 9. U.S. Patent 4,043,806(1977).
 10. Sridhar, R., Jones, W. E. and Warmer, J. S.: *J. of Metal.*, **32**, April(1976).
 11. 野地綾子, 岡部泰二郎: *日本化學會誌*, **6**, 980(1975).
 12. Schwarz, Heinz, K. and Boin, U.: *Erzmetall.*, **27**(8), 341(1974).
 13. Lee, C. T. and Ryoo, Y. H.: *HWAHAK KONGHAK*, **28**, 480(1990).
 14. Marcel Pourbaix: "Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions", National Association of Corrosion Engineers, Houston(1974).
 15. Haynes, B. W., Law, S. L. and Barron, D. C.: Bureau of Mines Information Circular/8906, U. S. Depart. Interior(1982).
 16. 박용만: "해양광물자원", 겸지사, 서울(1989).
 17. Mckelvey, V. E., Wright, N. A. and Rowland, R. W.: "Marine Geology and Oceanography of the Pacific Manganese Nodules Province", Plenum Press, New York, 747(1979).
 18. KS-L 3120.
 19. Halbach, P., Hebich, U. and Scherhag, C.: *Chemical Geology*, **34**, 3(1981).
 20. Lee, C. T., Park, Y. S. and Ryoo, Y. H.: *HWAHAK KONGHAK*, **24**, 291(1986).
 21. Lee, C. T. and Sohn, H. Y.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **28**, 1802(1989).
 22. ASTM card 18-39.
 23. ASTM card 11-88.