

망간단괴 제련 시 금속계 폐자원의 처리

박경호, 남철우, 김홍인, 박진태
한국지질자원연구원 자원활용소재연구부

Treatment of Metal Wastes with Manganese Nodules

Kyung-Ho Park, Chul-Woo Nam, Hong-In Kim, Jin-Tae Park
Korea Institute of Geoscience & Mineral Resources, Minerals and Materials Processing Division

1. 서론

망간단괴는 대부분의 육상광물과는 달리 산화광으로 이루어져 있다. 망간단괴의 유망제련 방법 중의 하나인 용융환원-침출법은 환경친화적이고 망간의 회수가 용이하기 때문에 가장 유망한 제련법으로 알려져 있다. 이 방법은 구리 니켈 그리고 코발트 등의 유가금속들을 망간과 분리하는 환원용융의 건식공정과 분리된 유가금속들의 혼합물을 분리, 회수하는 습식공정으로 나뉘어 진다¹⁾. 용융제련의 경우 습식제련과 달리 사용 가능한 원료 광석의 성분 범위가 넓고 비교적 안정적인 조업이 이루어지게 되므로 망간단괴에 함유된 유가금속들을 함유한 원료인 폐자원에 대한 처리도 가능할 것으로 사료된다. 따라서 본 연구에서는 철과 니켈을 주로 함유하고 있는 Ni-Cd 폐전지 스크랩과 코발트 등을 함유한 석유화학 폐촉매를 대상으로 망간단괴 용융환원 제련 시 첨가원료로서의 사용 가능성을 검토하여 보았다.

2. 실험재료 및 방법

가. 시료

본 실험에서 사용한 망간단괴 시료는 태평양 C-C Zone에서 채취한 것으로 대기에서 자연 건조한 것이며 니카드 폐전지는 증류법에 의하여 카드뮴을 제거, 회수하고 남은 잔사중에서 니켈함량이 높은 양극을 선별하여 사용하였다²⁾. 폐촉매는 CMB (Cobalt Manganese Bromide)로 Br 등을 제거하기 위하여 산화배소한 것이다³⁾. 한편 모든 원료는 -2mm로 파쇄하여 사용하였다. 원료시료의 화학조성은 표 1과 같다.

나. 실험장치

실험장치는 수직형 관상로를 사용하였고 열선을 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 분위기조절을 위한 질소가스를 주입하였다.

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

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

다. 실험방법

먼저 망간단괴를 900℃에서 2시간 가열하여 결정수를 제거한 후 일정 비율의 Ni-Cd 폐전지 또는 Co 폐촉매를 첨가하여 전 시료무게를 100g으로 하였으며, 환원제로 일정량의 Coke와 Flux로는 SiO₂, CaO를 각각 10g 혼합하였다. 이것을 알루미늄 도가니에 충전하고 관상로 내에 발열 부위 중앙에 장입한 후 5 ml/min의 유량의 질소 분위기 하에서 반응시켰다. 온도 조절은 R-Type (Pt-13Rh/Pt) 열전대와 PID 온도제어장치를 이용하여 ±2℃의 범위 내에서 반응온도를 제어하였다. 반응은 승온율을 각각 10℃/min로 900℃까지 올린 후 1시간 동안 유지하면서 예비환원을 시키고 1450℃까지는 5℃/min로 승온한 후 한시간 동안 유지하여 용융환원반응을 시켰다⁴⁾. 용융반응 종료 후 슬래그와 합금상을 분리하여 정량하고 화학 분석을 행하여 각 금속들의 회수율을 계산하였다.

실험결과 및 고찰

가. 폐 Ni-Cd 전지

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

한편 폐전지의 첨가량이 합금상의 회수에 미치는 영향을 조사하였다. 실험은 환원제 5g, flux로서 SiO₂와 CaO 각각 10g과 망간단괴와 폐 Ni-Cd전지의 혼합율을 0%에서 20%까지 그림 2에서 보는 바와 같이 폐 Ni-Cd 전지의 혼합율이 증가함에 따라 합금상과 합금상중에 함유된 니켈의 양이 직선적으로 같이 증가함을 보여주고 있다. 이는 앞에서 설명한 바와 같이 첨가한 코크스는 망간단괴 중의 금속산화물만을 환원시키는데만 필요하다는 것을 의미한다. 한편 니켈의 회수율은 폐니카드 전지의 첨가율에 관계없이 모두 99% 이상이었다.

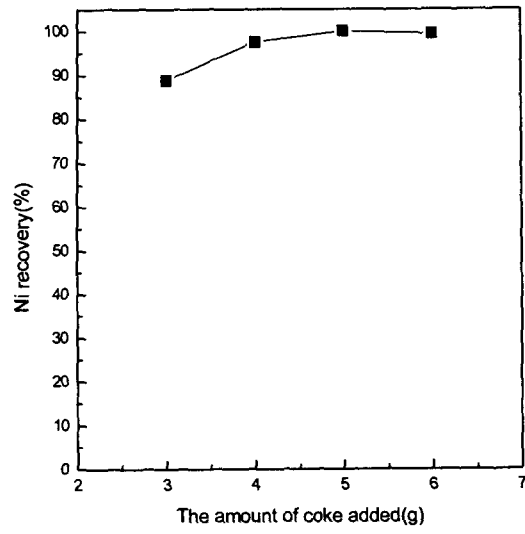


Fig. 1. Effect of the amount of coke added on recovery of nickel

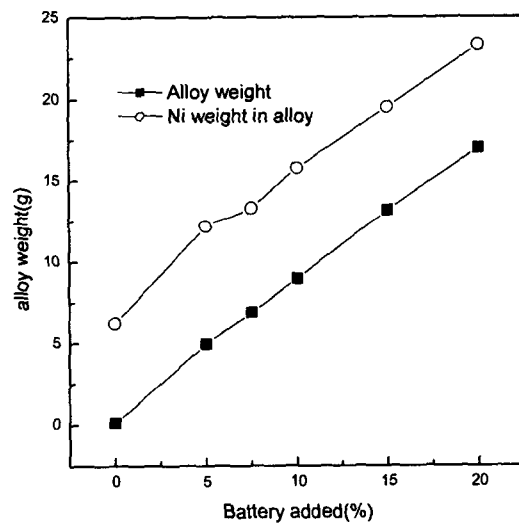


Fig. 2. Effect of the amount of spent Ni-Co battery added on alloy weight

나. 폐촉매

본 실험에서 사용한 폐촉매의 주성분은 코발트와 망간산화물로 이들을 망간단괴와 함께 용융환원 시 이들 금속들의 거동에 관하여 조사하였다. 그림 3은 폐촉매의 첨가량이 합금상의 무게에 미치는 영향에 대하여 조사한 것으로 SiO_2 와 CaO 각각 10g, 그리고 코크스를 5g 첨가 시 폐촉매의 첨가비를 0에서 25%까지 변화시킨 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 생성된 합금상의 무게는 폐촉매의 첨가량이 증가할수록 직선적으로 증가하고 있으며 이는 폐촉매중의 코발트가 합금상중으로 회수되기 때문이다.

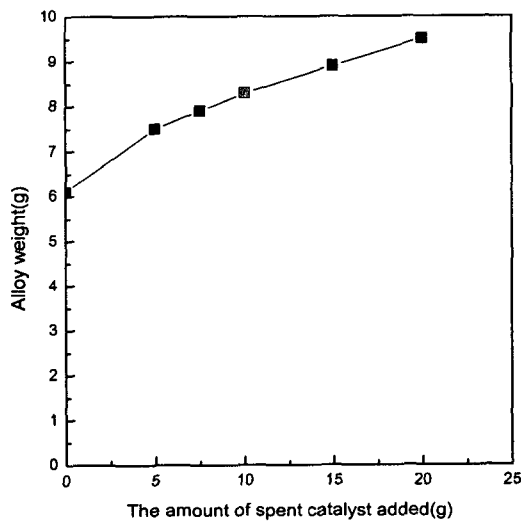


Fig. 3. Effect of the amount of spent catalyst added on the alloy weight

그림 4는 위와 같은 실험 하에서 망간단괴와 폐촉매로 부터 코발트, 니켈, 구리, 철, 그리고 망간의 합금상중으로의 회수율을 나타낸 것이다. 그림에서 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.

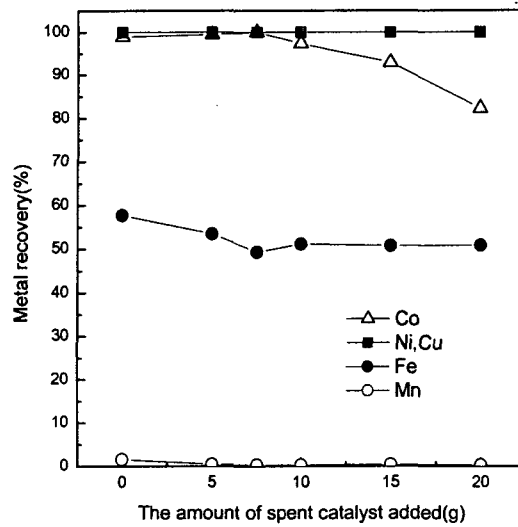


Fig. 4. Effect of the amount of spent catalyst on metal recovery

4. 결 론

(1) 철과 니켈이 주성분인 Ni-Cd 폐전지 스크랩과 코발트 등을 함유한 석유화학 폐촉매를 대상으로 망간단괴 용융환원 제련 시 첨가원료로서의 사용 가능성을 확인하였다.

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

5. 참고문헌

- 1) 박경호, 남철우, “용융환원/습식침출에 의한 망간단괴로부터 유가금속 회수에 관한 연구”, 재료마당, 15권 8호, 2002년, pp15-23
- 2) 박경호 외 3인, “폐Ni-Cd전지로부터 니켈의 회수”, 한국자원리사이클링학회지, 1999, 8권, 5호, 1999, pp28-33
- 3) 박경호 외, “석유화학 폐촉매로부터 과산화수소를 환원제로 이용한 유가금속의 황산침출”, 한국자원리사이클링학회지, 10권 2호, 2001, pp20-26
- 4) 남철우 외 2인, “환원배소-용융에 의한 망간단괴로부터 코발트, 니켈, 구리 회수” 한국지구시스템공학회지, 2003, Vol.40, No.3, pp191-197