

## 동매트를 이용한 망간 단괴의 환원 침출

한오형 · 최경수\*

조선대학교 자원공학과, 대한광업진흥공사 기술연구소\*

### Reduction leaching of manganese nodule with copper matte

Han, Oh Hyung and Choi, Kyung soo

\*Dept. of Mining & Mineral Eng., Chosun Univ.

\*Korea Mining Promotion Corporation, Technology and Research Center

#### 요 약

환원제로서 동매트를 사용하여 희박 염산 용액에서 망간 단괴 침출 특성을 조사하였다. 동매트는 망간 단괴 침출에 있어서 매우효과적인 환원제였으며 2.5 M 용액으로 용액온도 70°C에서 2시간 침출하는 경우 금속의 침출율은 각각 Mn 96%, Ni 95%, Co 91%, Cu 88%, Fe 36%였다. Mn, Co 및 Ni의 침출은 동매트의 첨가량에 의존하였으며 고체와 액체의 비율 또한 침출에 큰 영향을 미쳤다. 또한 침출용액의 온도 증가는 각 금속의 침출율을 향상시켰다. 망간 단괴로부터 Mn, Co, Ni 및 Cu의 침출속도는 동매트를 환원제로 사용하는 경우 표면 화학반응과 세공 확산에 의해 지배되었으며 이때의 각 금속의 활성화 에너지를 구한 결과 Mn, Co, Ni, Cu는 17.6, 12.8, 17.2 및 57.9 Kcal/mol이었다.

#### ABSTRACT

The leaching characteristics of manganese nodules were investigated in dilute hydrochloric acid solution using copper matte as a reductant. The copper matte has been found to be an effective reductant for extracting more than 96% of Mn, 95% of Ni, 91% of Co, 88% of Cu and 36% of Fe when leached in 2.5 M HCl at 70°C for 2hr. The dissolutions of Mn, Co, and Ni depend on the amount of added copper matte. The ratio of liquid and solid is an important factor on the extraction of metals during leaching. The dissolution of Mn, Co, Ni and Cu increased with the increase in temperature of leachant. The leaching rates of Mn, Co, Ni and Cu from manganese nodule in the presence of copper matte is limited by both the surface chemical reaction and pore diffusion processes. The activation energies for Mn, Co, Ni and Cu were 17.6, 12.8, 17.2 and 57.88 Kcal/mol, respectively.

#### 1. 서 론

망간 단괴는 잘 알려진 대로 1873년 영국 탐사선 챌린저(Challenger)호에 의해 발견된 이래 1959년 미국 해양학자 John Mero의 연구발표 후 관심을 갖게 되었다<sup>1)</sup>.

망간 단괴로부터 유용 금속을 회수하는 연구는 1970년대 이후 미국을 비롯한 많은 국가에서 이루어졌으며 이에 따라 새로운 방법들이 개발되었다<sup>2,5)</sup>. 그 중 염산침출법은 초기에 연구된 방법으로 이 방법은 고농도의 염산을 이용하여 망간 단괴에 함유된 유용 금속 모두를 회수할 수 있는 장점을 갖고 있다. 그러나 염산침출법은 고농도의 염산

을 사용하므로써 폐산처리문제, 장비 부식, 산의 다량 소비, 염화 가스 방출 및 작업 조건 악화등 많은 단점을 갖고 있다<sup>7)</sup>.

따라서 최근에 희박 염산 용액을 이용하여 유용 금속을 침출하므로써 고농도 염산 사용의 단점을 해결하고자 하는 시도가 있었다<sup>6,7)</sup>. 희박 염산을 사용하는 경우는 물론 환원제가 이용되는데 환원제로는 SO<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 카본, 황화물등이 사용될 수 있다. 이러한 연구로는 Jena<sup>8)</sup>등의 연구가 있는데 이 연구는 인도양에서 얻는 망간 단괴에 환원제로 황철광을 이용하여 희박 염산 용액으로 침출하면 특히 Mn과 Co의 침출에 효과적이라고 밝힌바 있다. 또한

**Table 1.** Chemical Composition of raw materials (%)

Element	Mn	Fe	Ni	Co	Cu	S
Nodule	21.3	11.6	0.90	0.28	0.61	-
Copper matte	0.27	4.99	0.48	0.021	58.6	15.8

Chen<sup>7)</sup>등의 연구는 환원제로 니켈 매트와 아연 매트를 이용하여 2 M HCl 용액으로 95°C에서 80분간 망간 단괴를 침출하면 Mn 100%, Ni 90%, Cu 90%, Co 80%의 침출율을 나타낸다고 발표하였다.

본 연구는 태평양에서 얻은 망간 단괴를 희박 염산 용액에서 환원제로 동매트를 이용하여 유가 금속들을 침출하는 연구를 수행한 결과이다. 그 결과 동매트는 환원제로 매우 효과적이었으며 이 경우 희박 염산 용액에서 유가 금속인 Mn, Ni, Co 및 Cu의 침출 효과가 매우 높았다

## 2. 실험

### 2.1 시료 및 시약

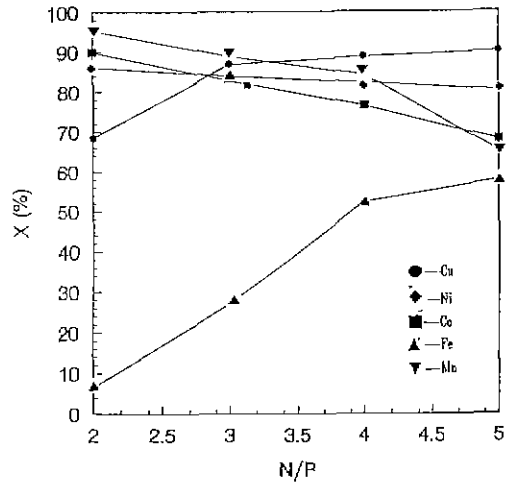
망간단괴 시료는 태평양 클라리온-클리프톤 지역에서 채취된 시료를 사용하였으며 채취 지역은 북위 12° 03' 서경 139° 26' 수심 4960 m인 곳이다.

동매트는 중국 호남성에 있는 제련 회사에서 입수하였다. 시료의 화학분석 결과이다.

침출 실험 하기전에 망간단괴와 동매트는 조쇄기(Jaw crusher)와 미분쇄기(Mortar grinder mill)를 이용하여 -100 mesh와 -80 mesh로 각각 조제하였다. 이러한 방법으로 조제된 시료를 비닐백에 담아 보관하고 침출시료 및 화학 분석 시료를 사용하였다. 침출시험에 사용된 HCl은 1급시약이었으며 모든 실험에서 용수는 증류수를 사용하였다.

### 2.2 실험 방법

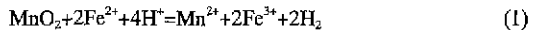
침출시험은 500 ml 삼구 플라스크를 항온조에 설치하여 실험하였다. 이 항온조는 온도 조절을 할 수 있으며 삼구 플라스크 내에는 교반기와 온도계를 내장하였다. 플라스크에 300 ml의 염산 용액을 넣고 이 침출액을 미리 설정된 온도로 가열한 후 일정량의 망간단괴와 동매트를 넣고 일정 시간 동안 교반을 하였다. 교반을 진행하는 동안 침출 특성을 살펴보기 위해 일정한 시간 간격으로 약 20 ml 정도의 침출액을 채취하여 화학분석하였다. 여러 가지 침출 거동을 관찰하기 위해 망간단괴량, 동매트량, HCl농도, 침출액 온도등 여러 변수들을 달리하면서 각각 실험을 하였다.



**Fig. 1.** Effect of the ratio of nodule and reductant on the extraction of metals. (HCl conc. 2 M, temp. 70°C, time. 2 hr)

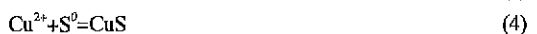
## 3. 결과 및 고찰

염산 용액에서 MnO<sub>2</sub>와 동매트는 다음과 같이 반응하게 된다.



### 3.1 동매트 사용량의 영향

Fig. 1은 2 M HCl 용액으로 70°C 침출용액 온도에서 2시간 동안 망간 단괴를 침출한 결과이다. 이때 환원제는 동매트가 사용되었으며 그림에서 N/R 은 망간 단괴 사용량(g)과 환원제인 동매트 사용량(g)의 비율이다. 그림에서 볼 수 있듯이 동매트의 사용량이 증가되면 Mn, Co 및 Ni의 침출율은 비례하여 증가되고 있다. 일정한 망간 단괴에 동매트 량을 증가시키면서 침출을 하는 경우, 즉 N/R이 2일 때는 Mn, Co, Ni의 침출율은 95%, 90%, 86%이나 동매트 사용량이 줄어드는 N/R이 5일 때는 이들 금속 침출율은 Mn 65%, Co 68%, Ni 80%에 머물고 있다. 한편 Cu 및 Fe의 침출은 N/R의 비율이 2에서 5로 증가하여 동매트 사용량이 증가되면 침출율은 Cu 90%, Fe 58%에서 69%와 7%로 각각 감소되고 있다. 이와 같이 Cu의 침출율이 감소되는 이유는 다음과 같은 반응식에 의한 Chalcocite 나 Covellite의 생성반응으로 사료된다



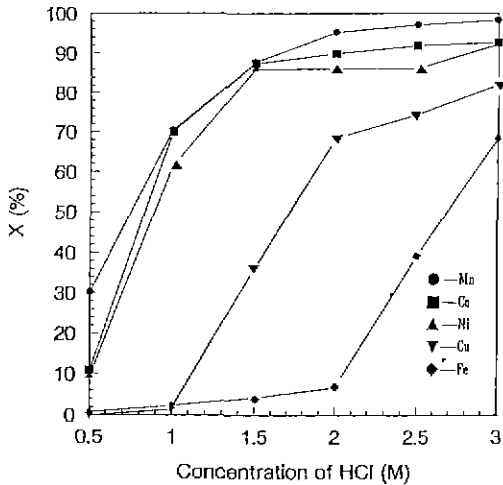


Fig. 2. Effect of the concentration of HCl on the extraction of metals from nodule. (N/R 2 : 1, L/S 6.7 : 1, temp. 70°C, time. 2 hr)

이 반응식에서 볼 수 있듯이 침출된 동이온은 침출잔사에 남아 있던 미반응 동매트와 반응하여 Chalcocite을 생성하거나 유황(S<sup>0</sup>)과 반응하여 Covellite를 생성하기 때문으로 보인다. 또 다른 이유는 미반응 동매트 표면에 유황(S<sup>0</sup>)막이 형성되어 침출을 방해하기 때문으로 생각된다. Fe의 침출이 감소되는 이유는 침출이 진행되는 동안 식(1)에서 볼 수 있듯이 H<sup>+</sup>이온이 계속적으로 소모되므로써 pH가 상승되고 이에 따라 3가 철의 침전이 이루어지기 때문으로 보인다. 따라서 망간 단괴의 높은 침출을 위해서는 동매트 사용량을 조절하는 것이 매우 중요하다.

### 3.2 HCl농도 영향

Fig. 2는 HCl 농도에 따른 침출거동을 나타낸 것이다. 그림에서 볼 수 있듯이 Mn, Co 및 Ni의 침출 속도는 HCl 농도 증가에 따라 증가되고 있다. 그러나 HCl 농도가 2 M 이상에서는 그 증가 속도가 그리 높지 않다. 또한 Mn, Co, Ni의 침출율이 Cu 및 Fe의 침출율에 비해 높다. 그러나 Cu의 경우는 저농도의 HCl 용액에서 즉 1 M까지는 거의 침출되지 않으나 1 M 이상에서는 침출율이 급격히 증가되고 있다. 그에 비해 Fe의 경우 2 M HCl 농도 이상에서는 높은 증가 속도를 나타내고 있다. 이와 같이 Cu의 침출율이 고농도의 HCl 용액에서 비교적 높은 것은 (3)과 (4)의 식에 의한 Chalcocite와 Covellite 생성 반응의 방해를 받거나 또는 동매트 표면에 형성된 유황(S<sup>0</sup>)막의 생성이 강산으로 인해 어렵게 되기 때문으로 보인다. 또한 Fe의 침출율이 산

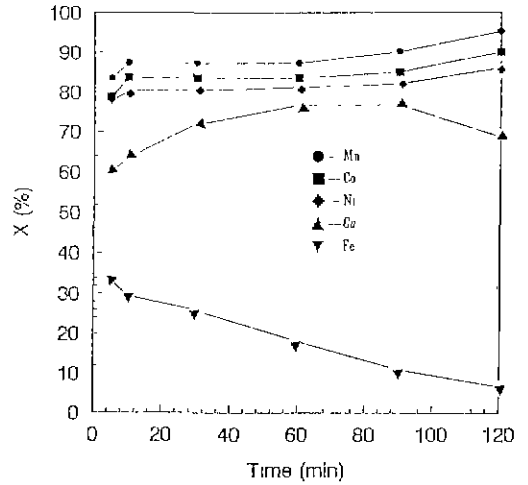


Fig. 3. Extraction rate of different metals from nodule. (HCl conc. 2 M, temp. 70°C, N/R 2 : 1, L/S 6.7 : 1)

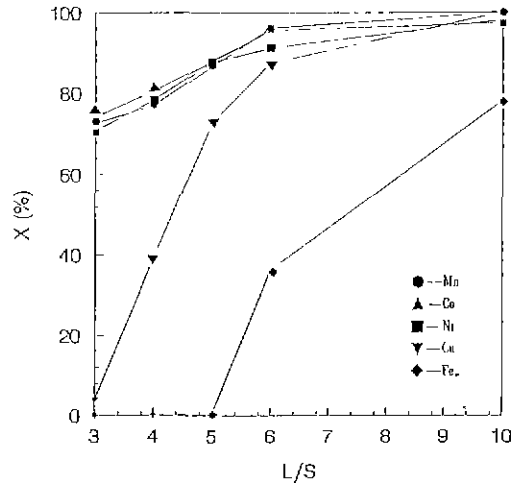


Fig. 4. Effect of liquid/solid ratio on the extraction metal from nodule. (HCl conc. 2.5 M, temp. 70°C, time. 2 hr, N/R 2 : 1)

농도 증가에 따라 증가되는 이유는 망간 단괴에서 침출된 Fe이온이 강산 하에서 침전되지 않기 때문으로 보인다.

### 3.3 침출율

Fig. 3은 각 금속 이온의 침출율을 나타낸 것이다. 그림에서 볼 수 있듯이 Mn, Ni 및 Co의 침출은 침출시간이 10분이 되면 거의 평행에 도달하고 있다. Cu의 침출속도를 보면 침출시간이 100분이 될 때까지는 계속 증가되나 그 이상의 시간에서는 오히려 감소되고 있다. 철의 침출은 침출시간 동안

계속해서 감소되고 있다. 침출액의 pH는 그림으로 나타내지 않았지만 침출시간이 증가됨에 따라 약간씩 계속 증가되고 있었다. Fe의 침출속도 감소는 3가 철의 침전 때문으로 보이며 이는 전술한 바와 같이 침출반응이 계속 진행됨에 따라 H<sup>+</sup>이온의 소모가 지속되어 pH상승이 이루어지기 때문으로 사료된다. 따라서 각 금속의 침출율을 향상시키기 위해서는 산농도 조절 또한 매우 중요한 인자가 된다.

**3.4 액체 및 고체(L/S) 비율 영향**

Fig. 4는 L/S의 비율이 각 금속 이온의 침출에 미치는 영향을 조사한 결과이다. 그림에서 L/S의 뜻은 L은 침출액을 나타내며 S는 망간 단괴와 동매트 첨가량을 나타낸 것이다. 그림에서 볼 수 있듯이 L/S의 비율은 각 금속의 침출율에 큰 영향을 미치고 있음을 볼 수 있다. 즉 L/S의 비율이 3에서 6으로 증가하면 즉 망간 단괴와 동매트 사용량을 일정하게 하고 침출액을 늘리면 Mn, Co, Ni 및 Cu의 침출율은 급격히 증가된다. 또한 Mn, Co 및 Ni의 침출율은 Cu와 Fe의 침출율에 비해 높다. Fe의 침출율은 L/S가 3에서 5로 증가되어도 거의 증가되지 않으나 L/S가 5이상에서는 그 증가속도가 매우 높다. 한편 L/S의 비율을 10으로 하는 경우는 Mn, Co, Ni 및 Cu의 침출은 거의 100%에 이르며 Fe의 침출율은 78%에 도달하고 있다. 또한 L/S가 5일 때는 Mn, Co, Ni의 침출은 87% 이상이고 Cu는 70%, Fe는 오직 0.2%만이 침출되고 있다. 따라서 각 금속 이온들의 선택 침출을 위해서는 L/S의 비율을 잘 조절하므로써 가능하다는 것은

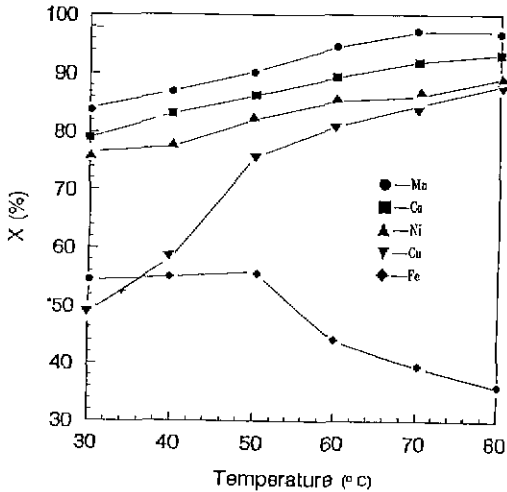


Fig. 5. Effect of temperature on the extraction of metal values from nodule. (HCl conc. 2.5 M, time. 2 hr, N/R 2 : 1, L/S 6 : 1)

이 실험으로부터 알 수 있다.

**3.5 온도 영향**

Fig. 5는 침출액의 온도가 각 금속 이온의 침출에 미치는 영향을 나타낸 결과이다. Mn, Co 및 Ni의 침출은 온도에 큰 영향을 받지 않고 있다. 그림에서 볼 수 있듯이 30°C 온도에서도 상당한 양의 이들 금속들이 침출되고 있다. 30°C 이상의 온도에서 침출한 결과 80°C 온도까지 Mn, Co 및 Ni의 침출은 13~15% 증가에 머물고 있다. 그러나 Cu의

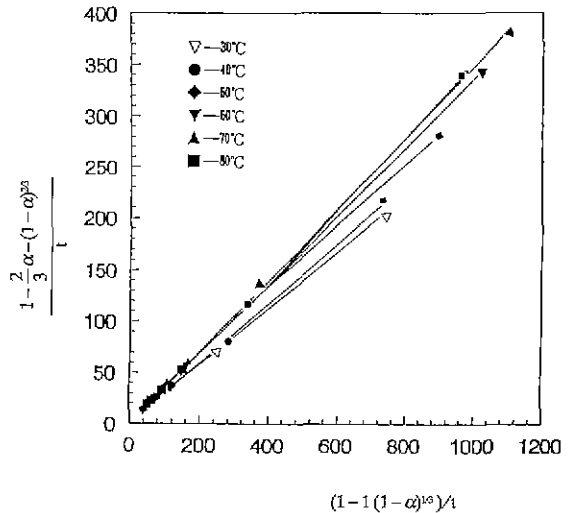


Fig. 6. Dissolution kinetics of Mn for various temperature in the leaching of nodule.

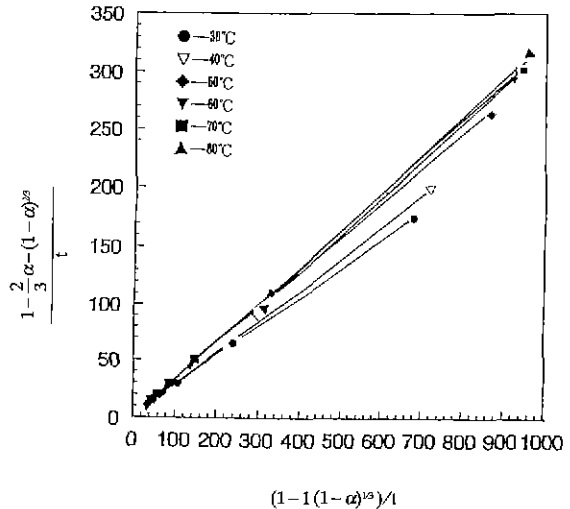


Fig. 7. Dissolution kinetics of Co for various temperature in the leaching of nodule.

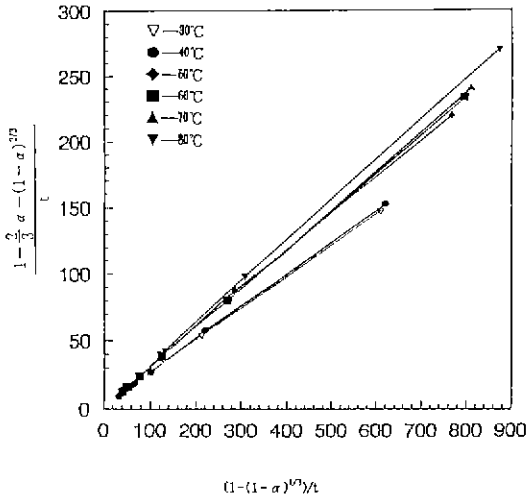


Fig. 8. Dissolution kinetics of Ni for various temperature in the leaching of nodule.

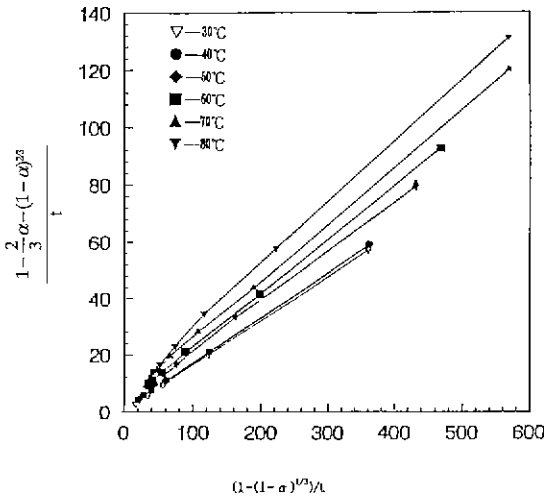


Fig. 9. Dissolution kinetics of Cu for various temperature in the leaching of nodule.

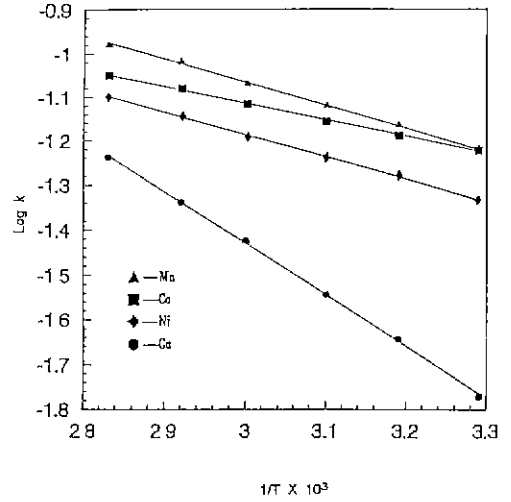


Fig. 10. Arrhenius plot for the leaching of nodule.

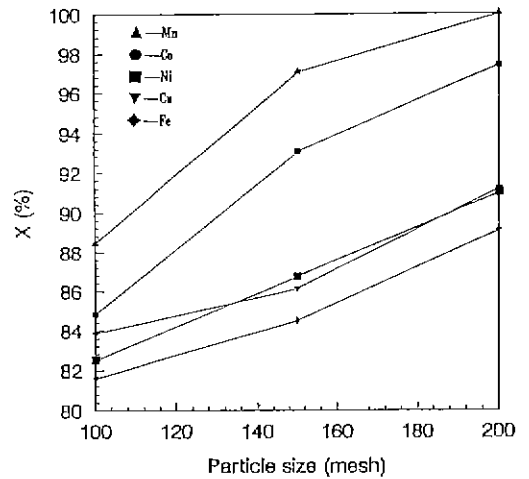


Fig. 11. Effect of particle size on the extraction metals from nodule (HCl conc. 2 M, temp. 70°C, time. 1 hr, N/R 3.3 1, L/S 20 : 1)

침출은 온도 증가에 따라 지속적으로 증가되고 있다. Fe의 침출은 50°C까지는 거의 일정하나 그 이상의 온도에서는 상당히 감소되고 있다. 침출 반응을 고찰하는 데는 다음과 같은 식이 적용될 수 있다<sup>9)</sup>

$$1 - (1 - \alpha)^{1/3} = k_1 t \quad (5)$$

$$1 - \frac{2}{3} \alpha - (1 - \alpha)^{2/3} = k_2 t \quad (6)$$

$$1 - (1 - \alpha)^{1/3} + k_3 \left( 1 - \frac{2}{3} \alpha - (1 - \alpha)^{2/3} \right) = k_4 t \quad (7)$$

이들 식에서  $\alpha$ 는 일정한 시간 동안 침출된 금속들의 분율을 나타낸 것이며  $k_1, k_2, k_3, k_4$ 는 속도 상수이다. 식 (5)는 표면 화학반응이 물속단계일 때 적용되면 식(6)은 세공 확산이 반응을 지배할 때 식 (7)은 이 두 가지 모두에 의해 반응이 지배될 때 적용되는 식이다.

Fig. 6~9는 Mn, Co, Ni 및 Cu의 침출반응이 표면 화학반응과 세공 확산 모두에 의해 지배되고 있음을 나타내고 있다. 즉 그림에서 볼 수 있듯이 침출시간 t에 대해 (5)식과 (6)식의  $1 - (1 - \alpha)^{1/3}$ 과  $1 - 2/3 \alpha - (1 - \alpha)^{2/3}$ 의 모든 측정 온도 범위

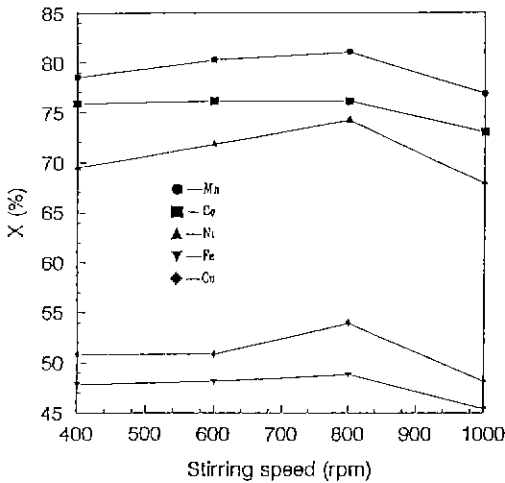


Fig. 12. Effect of stirring speed on the extraction metal from nodule (HCl conc. 2.5 M, temp. 40°C, time. 1 hr, N/R 2 : 1, L/S 6 : 1)

에서 직선 관계가 성립되고 있다. 또한 Fig. 6~9의 식에서 얻은 속도 상수  $k_3$ 와  $k_4$ 의 평균값)를 이용하여 침출온도에 따른 각 금속의 활성화 에너지를 Arrhenius 식에 의해 결정하였다. Fig. 10은 온도 변화에 따른 Arrhenius plot를 나타낸 것이며 이 그림으로부터 구한 각 금속의 활성화 에너지는 Mn 17.6 Kcal/mol, Co 12.8 Kcal/mol, Ni 17.2 Kcal/mol, Cu 57.9 Kcal/mol이었다.

### 3.6 입도 영향

Fig. 11은 망간 단괴 입도 크기를 -100, -150 및 -200 mesh로 각각 조제한 후 실험한 결과이다. 그림에서 볼 수 있듯이 2 M HCl 농도로 1시간 침출한 결과 입도 크기도 중요한 역할을 하고 있다. 즉 입도 크기가 적을수록 각 금속의 침출율도 증가되고 있다.

### 3.7 교반 속도 영향

Fig. 12는 교반속도가 침출에 미치는 영향을 나타낸 것이다. 교반속도가 증가되면 각 금속의 침출율도 조금씩 증가되고 있다. 즉 교반속도가 400 rpm에서 800 rpm까지는 침출율이 증가되고 있으며 800 rpm이상의 교반속도에서는 침출율은 오히려 감소되고 있다. 이러한 현상은 액체 표면에 생성되는 air pocket 현상 때문으로 보인다.

## 4. 결 론

희박염산용액에서 환원제로 동매트를 이용하여 망간 단

괴를 침출하여 얻은 결과를 요약하면 다음과 같다.

1. 희박염산(0.5~2.5 M) 용액에서 동매트를 환원제로 사용하면 망간 단괴로부터 Mn, Cu, Ni 및 Co의 침출에 효과적이었다.
2. Mn, Cu, Ni 및 Co의 침출율을 높이고 Fe 침출율을 낮게 하는 선택 침출을 위해서는 망간 단괴와 동매트 사용량 비율이 금속 침출에 큰영향을 미치므로 매우 중요하다
3. 각 금속의 침출에 고액 비율 또한 중요한 역할을 하였다.
4. 비교적 낮은 침출온도(70°C)에서도 각 금속의 침출율이 매우 높았다.
5. Mn, Cu, Ni 및 Co의 침출속도는 표면 화학반응과 세공확산에 의해 지배되고 있었으며 Mn, Cu, Ni 및 Co의 활성화에너지는 각각 17.6, 12.8, 17.2, 57.9 Kcal/mol이었다.

## 사 사

본 연구는 1994년도 조선대학교 교내 연구비 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사를 표하는 바이다.

## 참고문헌

1. Choi, K.S "Proceeding of Int'l symposium on deep ocean mining", Seoul, Korea, 8~24 (1995).
2. Han, K.N and Fuerstenau, D.W. : "Acid leaching of ocean manganese nodules at elevated temperature", Int'l. J. Miner process, 2(2), 163~171 (1995)
3. Anand, S., Das, S.C. and Jena. P.K. : "Leaching of manganese nodules at elevated temperature and pressure in the presence of oxygen", Hydrometallurgy, 20(2), 155~168 (1988).
4. Das, S.C. , Anand, S. and Das, R.P. : "Sulfuric acid leaching of manganese nodules in the presence of charcoal", Aus. IMM Bull. Proc., 204(1), 73~76 (1989).
5. Cardwell, P.H. and Kane. W.S. : "Separation of metals leached from ocean-floor nodules", U.S. patent 3, 903, 235, (1975).
6. Kanungo, S.B. : "Reduction leaching of manganese nodules of India ocean origin in dilute hydro chloric acid", Hydrometallurgy, 21(1), 41~48 (1988).
7. Chen, H, Fu, C : "Reduction leaching of manganese nodules by nickel matte in hydrochloric acid solution", Hydrometallurgy 28(20), 269~275 (1992).
8. Levenspiel O. : "Chemical reaction engineering", Wiley press. New York, 2nd Ed. (1972).