

망간단괴 제련폐기물의 특성 및 환경영향평가

남철우, 박경호
한국지질자원연구원

Environmental Impacts of the Wastes generated from Mangnaese Nodules Processing

Chul-Woo Nam, Kyung-Ho Park
Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources

1. 서론

산업 문명 발달에 따른 주요 금속의 소비량 증가, 이에 따른 육상 부존자원의 저품질화, 매장량의 고갈 및 지역적인 편재성으로 인하여 심각한 자원 부족 현상이 초래되고 있으며 따라서 선진 각국은 이에 대한 해결책으로 해양광물자원 개발을 위한 연구에 심혈을 기울이고 있다 이러한 국제적인 추세에 발맞추어 우리나라는 심해저망간단괴의 본격적인 개발을 위하여 1994년 8월에 태평양 C-C 지역에 광구 등록을 하였고 2002년에 7만5천 Km²의 광구를 확정하였다

망간단괴 개발은 크게 탐사, 채광 그리고 제련분야로 분류할 수 있으며 이 중 제련은 망간단괴로부터 유가금속을 추출, 분리, 회수하는 기술로서 망간단괴 개발사업의 경제성을 좌우하는 가장 중요한 핵심기술로 평가되고 있다. 현재까지 육상광의 제련방법을 기초로 하여 망간단괴 제련에 관한 많은 공정들이 제안되어 왔으나 시대적 사회적 요구에 부응하여 환경친화적, 저에너지적인 공정의 개발이 중점적으로 수행되어야 할 것이다. 특히 현재까지 연구가 소홀하여온 제련폐기물의 효율적인 처리와 재활용 기술개발이 망간단괴 상용화의 척도가 될 것이다. 본 연구에서는 그동안 망간단괴의 주요 제련법으로 검토된 제련 폐기물을 대상으로 특성파악 및 EPA 독성검사를 통하여 환경에 미칠 영향을 알아보았다

1. 제련 잔사 시료 제조

망간단괴의 주요 제련법은 염산, 아황산, 암모니아를 이용한 습식 침출법과 망간단괴에 적당한 용제를 가하여 용융하는 용융환원법이 있다. 습식법 중 직접 염산침출법은 염화배소-수침출법과 염소 소비량이 동일하지만 원료의 건조가 불필요하다는 이점이 있다. 그러나 철이 대부분 침출되므로 이의 제거에 상당한 비용이 든다. 또한 망간도 침출 되므로 망간의 처리가 중요한 핵심이다. 본 실험에서는 염산농도 1N, 반응온도 70℃, 반응시간 1시간 동안 침출한 침출잔사를 여과, 세척한 후 시료로 사용하였다.

아황산 침출의 경우 망간광물 침출시 약산성분위기에서 SO₂는 MnO₂에 매우 효과적인 환원제로 작용하여 망간, 구리, 니켈, 철 그리고 코발트 등의 침출에 이용된다. SO₂농도를 선택하므로써 철과 구리는 잔사에 잔류시키고 망간, 코발트 그리고 니켈은 선택적으로 추출할 수 있다. 일정 농도(R=1, 초기 아황산농도/시료량)로 조절한 아황산용액을 대기압하에서 25℃로 유지한 후 용액중에 시료를 넣고 400rpm으로 30분간 교반을 하며 침출하고 여과하여 시료로 사용하였다.

암모니아침출은 염산, 황산 및 질산 등의 산침출법과 달리 망간, 철 등을 용해하지 않고 니켈, 코발트 및 구리만을 침출시키므로 침출공정의 규모가 상대적으로 작고 침출용액으로부터 유가금속의 분리, 회수공정도 비교적 단순한 장점을 갖는데 반하여 침출잔사의 양이 많아 이의 처리에 대한 부담이 큰 점이 단점으로 지적되고 있다.

용융환원법은 분쇄한 원광을 coal 및 Flux과 혼합하여 N₂ Gas 분위기에서 1273K로 반응시켜 예비환원한 후 1693K로 가열하면 용융되어 합금상과 slag의 2상으로 분리된다. 이때 발생하는 slag는 sillicomanganes 또는 ferromanganes 등의 제조에 응용할 수 있는데 slag 중 망간 함량이 낮아 sillicomanganes의 제조에 더 적합할 것으로 사료된다

2. 제련폐기물의 특성조사

망간단괴의 제련과정에서 발생된 잔사의 물리 화학적 특성과 폐기시 환경에 미칠 영향을 알아보았다. 표 1에 실험에 사용한 원광 및 제련 잔사에 대한 주요 성분을 나타내었다. 원광의 경우 Mn, Cu, Ni, Co, Fe, 이외에 Si 및 Al, Na, Mg Ca등으로 구성되어 있다. 염산 침출잔사의 경우 염산침출 잔사의 경우 대부분의 금속산화물이 침출되고 Al, Fe, SiO₂가 주요 성분을 이루는 반면 Mn 침출율이 낮은 암모니아침출 잔사의 경우 주요 구성성분이 Mn, SiO₂, Fe, Al임을 알 수 있었다. 아황산침출 잔사는 Mn, Co, Ni는 침출이 용이하게 이루어지나 Fe는 상대적으로 침출율이 낮아 잔사의 주요 구성성분은 SiO₂, Fe, Al 등임을 알 수 있었다. 반면에 용융환원 잔사의 경우 CaO-FeO-SiO₂ 또는 CaO-MnO-SiO₂ 등의 slag 상의 형성으로 SiO₂ 및 Mn이 주성분이 되고 Ca, Al, Mg 등이 혼재해 있음을 알 수 있었다.

Table 1 Chemical analysis of Raw material and residues from leaching

성분	원시료	염산침출 잔사	암모니아침출 잔사 A	암모니아침출 잔사 B	아황산침출 잔사	용융환원 잔사
Mn	23.98	3.88	26.68	25.04	3.86	23.89
Fe	4.70	7.52	8.52	8.27	5.09	0.15
Ni	1.17	1.43	1.05	0.25	0/021	0.047
Cu	0.91	0.19	0.73	0.24	0.11	0.012
Co	0.19	0.037	0.32	0.026	0.008	0.0089
Si	6.52	57.62	4.64	4.38	16.81	
Al	2.42	4.18	1.97	1.87	4.96	4.49
Ca	1.52	0.05	1.21	1.40	0.46	1.99
Na	1.25	0.54	0.01	0.04	0.27	
Mg	1.29	1.13	1.32	1.22	1.14	2.23
K	1.20	0.47	0.51	0.42	1.69	
Zn	0.12	0.018	0.10	0.074	0.018	0.011
Ti	0.37		0.55	0.52	0.85	

그림 1~6에는 망간단괴 원광 및 제련 잔사의 광물학적특성을 알아보기 위해 XRD 분석을 수행하였다. 원광의 경우 Todorokite(Mn-O-H₂O)와 Brenessite(NaO.55Mn₂O₄.5H₂O)가 주종을 이루며 미세한 입자로 결정도가 낮아 선명한 피크를 이루지 않았다

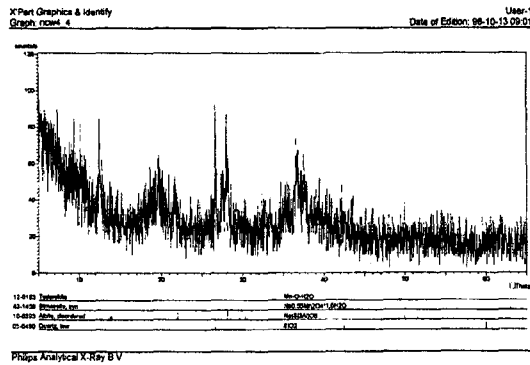


Fig. 1 XRD pattern of manganese nodules

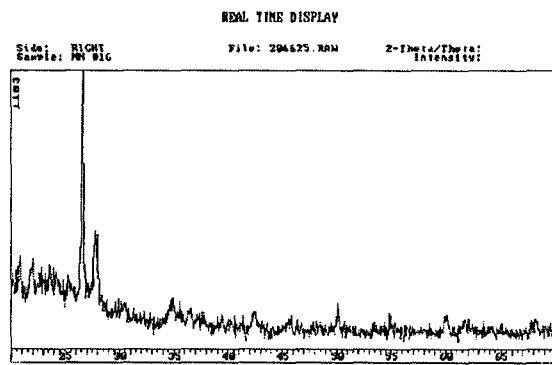


Fig. 2 XRD pattern of residue from hydrochloric acid leaching

염산침출잔사의 경우 HCl 4N, 90℃에서 망간단괴 20g/200ml을 넣고 4시간 침출한 잔사의 경우 대부분의 금속물질이 침출되어 Quartz 가 주종을 이루고 있고 Al₂O₃ 및 Arnotite 가 소량 검출되었다.

암모니아침출잔사의 경우 (NH₄)₂SO₃ 50g/l (NH₄)₂CO₃ 100g/l, 망간단괴 50g/l, 반응온도 80℃ 및 (NH₄)₂SO₃ 100g/l (NH₄)₂CO₃ 200g/l, 망간단괴 50g/l, 반응온도 80℃ 에서 침출한 두가지 시료의 XRD 분석을 행하였다.

(NH₄)₂SO₃ 50g/l, (NH₄)₂CO₃ 100g/l 용액에서 침출한 잔사의 경우 주성분은 Rhodochrosite와 Quartz 였고 미반응 Birnessite와 Todorokite 가 상당량 잔류해 있음을 알 수 있었다. (NH₄)₂SO₃ 100g/l, (NH₄)₂CO₃ 200g/l 용액에서 침출한 잔사의 경우 Birnessite 와 Todorokite 는 거의 검출되지 않고 Rhodochrosite가 주성분을 이루고 소량의 Quartz 피크가 검출되었다.

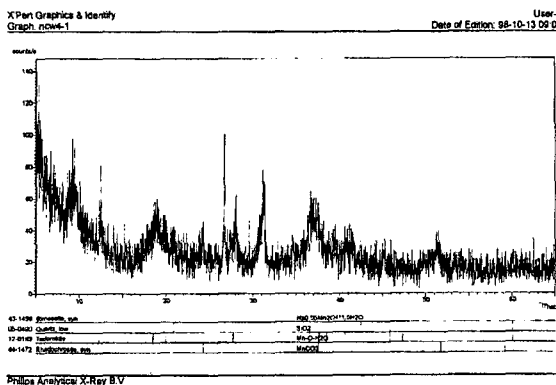


Fig. 3 XRD pattern of residue from ammonium leaching (A)

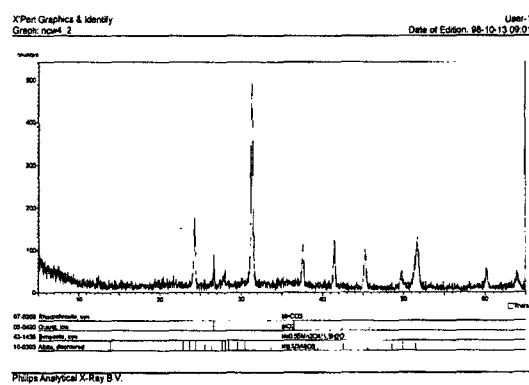


Fig. 4 XRD pattern of residue from ammonium leaching (B)

아황산침출의 경우 염산법과 마찬가지로 대부분의 금속물질이 침출되어 Quartz 가 주종을 이루고 있고 Kaolinite 및 Albite 가 소량 검출되었다

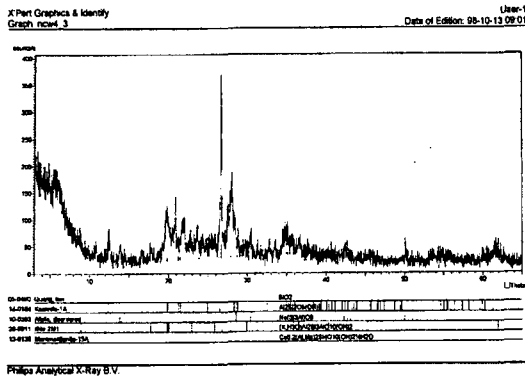


Fig. 5 XRD pattern of residue from sulfuric acid leaching

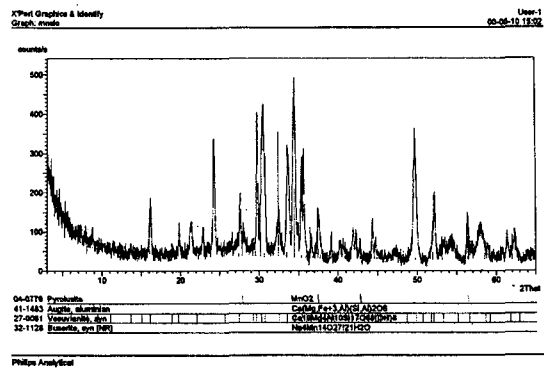


Fig. 6 XRD pattern of smelting slag

Fig. 3-4-6에는 예비환원된 망간광에 coke 5%를 첨가하고 SiO₂를 첨가하여 용융한 경우 발생한 slag의 XRD pattern을 나타내었다. slag의 조성은 SiO₂-CaO-Al₂O₃ 계의 Augite, Vesuvianite 등의 비정질과 Pyrolusite 등 망간을 포함하는 결정구조로 이루어져 있어 XRD상에서 분별하기가 곤란하였다

3. 잔사의 환경영향 평가 및 활용

가. 제련잔사의 EP 독성검사

제련잔사의 폐기에 따른 문제점을 알아보기 위해 망간 제련 잔사의 EP 독성검사를 실시하였다. EPA EP toxicity 시험법에 따라 200mesh 이하로 분쇄한 시료 100g을 취하여 pH 5로 조정된 증류수 1600ml에 넣고 24시간동안 침출 후 0.45μm 필터로 고액분리하여 침출액을 분석하였다. 표 2 에서와 같이 EPA에서 제안한 독성원소인 Ag, As, Ba, Cd, Cr, Hg, Pb, Se 에 대한 분석 결과 제련잔사 모두 한 원소도 허용 최대 농도를 초과하지 않았다. 따라서 망간단과 제련잔사의 경우 유해물질이 아닌 일반폐기물로 분류되어 매립에 아무런 문제가 없음을 알 수 있었다.

Table 2 EP Toxicity test of residues from leaching and smelting

성분	허용한계	염산침출잔사	암모니아침출잔사 B	아황산침출잔사	용융제련잔사
Ag	5.0	<0.03	<0.03	<0.03	0.002
As	5.0	<0.001	0.04	0.002	0.001
Ba	100.0	20	6.0	<1.0	0.04
Cd	1.0	<0.05	<0.05	<0.05	0.03
Cr	5.0	<0.2	<0.2	<0.2	<0.1
Hg	0.2	ND	ND	ND	0.002
Pb	5.0	<0.2	<0.2	<0.2	0.03
Se	10.	<0.03	<0.003	<0.03	<0.003

나. 제련잔사의 활용

(1) Sillicomanganes 의 제조

고품위 망간광의 경우 sillicomanganes 또는 ferromanganes를 제조할 수 있는데 심해저 망간광의 용융제련시 발생하는 슬래그의 경우 Mn의 품위가 23% 정도로 낮아 sillicomanganes 제조가 더 적합할 것으로 사료된다.

일반적으로 sillicomanganes의 경우 Mn 65-68%, Si 16-21%, C 1.5-2 wt% 로 이루어져 있다. 본 실험에서 발생한 slag를 이용하여 망간단괴를 용융환원법으로 유가금속인 구리, 니켈, 코발트를 회수하고 남은 slag를 이용 sillicomanganes를 제조하였다

slag를 1차 용융단계에서 coke 9%를 첨가한 후 1500℃로 환원하면 철 및 인화물이 제거되어 slag는 망간 산화물, 알루미늄, 실리카 로 구성된 정제된 slag를 얻었다. 여기에 다시 coke 9wt%를 첨가 환원반응을 반복하여 Mn 78.3 wt%, Si 14% 의 sillicomanganes를 얻을 수 있었다.

(2) 용융환원 slag 의 활용

용융환원 slag의 경우 비중이 2.98로 일반 암석의 비중(2.4-2.6)보다 약간 큰 정도로 유사하고 EPA 독성실험에도 안정하므로 파쇄하여 골재 및 로반재로의 사용이 가능할 것으로 사료된다. 또한 slag 색깔이 섬록암과 비슷한 옅은 연두색을 띠고 있어 용융 slag를 일정규격의 블록으로 제작 응용이 가능할 것으로 여겨지며 다른 용융 slag의 경우 블록으로 제작이 가능한 것으로 보고된바 있다.

4. 결론

망간단괴로부터 유가금속을 회수하기 위한 제련과정중 발생하는 제련잔사에 대한 물리, 화학적 특성 및 유해성 여부를 검토하였다.

염산침출 잔사의 경우 대부분 금속산화물이 침출되고 Al, Fe, SiO₂가 주요 성분을 이루는 반면 Mn 침출율이 낮은 암모니아 침출잔사의 경우 주요 구성성분이 Mn, SiO₂, Fe, Al, 임을 알 수 있었다. 아황산 침출 잔사는 Mn, Co, Ni 는 침출이 용이하게 이루어지나 Fe는 상대적으로 침출율이 낮아 잔사의 주요구성성분은 SiO₂ Fe, Al 등임을 알 수 있었다. 용융환원 잔사의 경우 CaO-FeO-SiO₂ 또는 CaO-MnO-SiO₂ 등의 slag 상의 형성으로 SiO₂ 및 Mn 이 주성분이 되고 Ca, Al, Mg 등이 혼재해 있음을 알 수 있었다.

습식침출 잔사 및 용융제련 잔사 모두 EPA 독성검사 허용 최대 농도를 초과하지 않아 망간단괴 제련 잔사는 환경적으로 무해하고 유해 물질이 아님을 알 수 있었다.

용융환원 슬래그로부터 Mn 78%, Si 14%의 silico manganese를 제조할 수 있었다.