

니켈 함유 폐수의 망간단괴에 의한 흡착 처리에 대한 연구

신 명숙·정 선희·김 동수·박 경호*

이화여자대학교 환경학과, *한국지질자원연구원 자원활용소재연구부

Adsorption Treatment of Nickel Ion Containing Wastewater by Using Deep-Sea Manganese Nodule as Adsorbent

Myoung-Sook Shin·Sun-Hee Jung·Dong-Su Kim·Kyoung-Ho Park*

Department of Environmental Science and Engineering, Ewha Womans University
Minerals and Materials Processing Division, Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources

1. 서 론

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. 이들 비철 금속류는 각종 산업의 중요한 소재로서 활용되고 있는 바, 육상에서의 그 채굴 가능량이 점차 줄어들고 있는 실정에서 이에 대한 수요를 지속적으로 충족시켜 경제활동을 유지하기 위한 대체 광물로서 망간단괴는 적합한 대체제로 주목받고 있다.

본 연구에서는 여러 유가 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 제련 공정을 거치는 과정에서 금속 상태로 회수될 수 있으므로 공정의 경제성을 향상시킴과 동시에 오염 물질을 처리할 수 있는 효과 또한 도모할 수 있을 것으로 간주될 수 있다.

2. 실험재료 및 방법

본 연구에서는 태평양 클라리온-클리퍼톤 지역의 심해저(수심 4,500~5,00m)에서 채취한 망간단괴 시료를 입수하여 마노 절구를 이용하여 +230/-120mesh로 분쇄한 후, 110℃에서 24시간 동안 건조한 것을 시료로 사용하였다. 또한 흡착 실험에 있어서 입자 크기에 대한 영향을 살펴보기 위하여 +120/-60, +230/-120, +400/-230, -400mesh의 입도별 시료를 준비하였다.

인공 니켈 폐수는 시약급 황산니켈(NiSO_4)을 이용하여 1000mg/L의 니켈 용액을 조제한 후, 이를 단계적으로 희석하여 사용하였다. 100mL 삼각플라스크에 일정량의 망간단괴와 인공 니켈 폐수 100mL를 채우고, 150rpm으로 교반하면서 시간에 따른 니켈 용액의 농도 변화를 관찰하였다. 온도에 따른 흡착 특성을 관찰한 실험을 제외하고 모든 실험을 25℃에서 수행되었다. 또한 pH에 의한 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.

3. 결과 및 고찰

Figure 1은 시간에 따른 Ni^{2+} 의 흡착 특성을 서로 다른 온도에서 살펴본 것이다. 망간단괴에 대한 Ni^{2+} 의 흡착에 미치는 온도의 영향을 살펴보기 위하여 초기농도를 200ppm으로 유지한 상태에서 반응 온도를 25, 45, 65℃로 변화시켜 시간에 따른 흡착량의 변화를 관찰하였다. 이 때, 흡착제의 농도는 1.0g/100mL이었으며, 망간단괴의 입자 크기는 230/-120mesh의 것을 사용하였다. 결과에서 보듯이 전체적으로 Ni^{2+} 의 흡착은 초기 30분 이내에 급격히 이루어짐을 알 수 있다. 그리고 약 15시간 후 평형상태에 도달함을 알 수 있다. 그리고 각 온도에서 흡착 후 남아있는 Ni^{2+} 의 농도를 살펴보면, 25℃에서는 111.5ppm, 45℃에서는 105.6ppm, 65℃에서는 80.7ppm으로, 반응 온도가 증가할수록 25℃에 비하여 초기 흡착속도가 증가하는 양상을 보였으며, 이에 따라 평형 흡착량 또한 증가하였다.

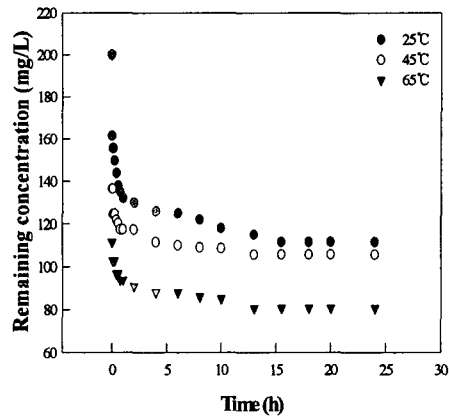


Figure 1. Relationship between adsorption time and temperatures on the nickel ion adsorption (Ni^{2+} : 200ppm, Manganese nodule : 1.0g/100mL, Manganese nodule particle size : +230/-120mesh)

흡착에 있어서 흡착질의 초기 농도는 매우 중요하다. 흡착질의 초기 농도에 따라 흡착제의 투여량이 결정되기 때문이다. 이러한 Ni^{2+} 의 초기 농도의 영향을 알아보기 위하여 Ni^{2+} 의 초기 농도를 200, 300, 400, 500, 600, 700ppm으로 조절한 상태에서 각각 100mL를 25°C에서 24시간 흡착시킨 후 평형 상태에서의 흡착된 Ni^{2+} 의 농도를 조사하였다. 이 때, 흡착제의 농도는 1.0g/100mL이었으며, 망간단괴의 입자 크기는 230/-120mesh의 것을 사용하였다. Figure 2에서 보듯이 초기 농도가 증가함에 따라 200ppm에서 500ppm까지는 흡착된 Ni^{2+} 의 농도도 증가하는 경향을 보인다. 그러나 500ppm 이상의 초기 농도에서는 망간단괴에 흡착되는 Ni^{2+} 의 농도가 최대치인 82mg/L에 도달하여 더 이상의 증가를 보이지 않는다. 결국, 같은 양의 흡착제를 투여할 경우, 흡착질의 농도가 가장 낮은 조건에서 가장 높은 효율을 보임을 알 수 있었다. 그리고 일반적으로 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.

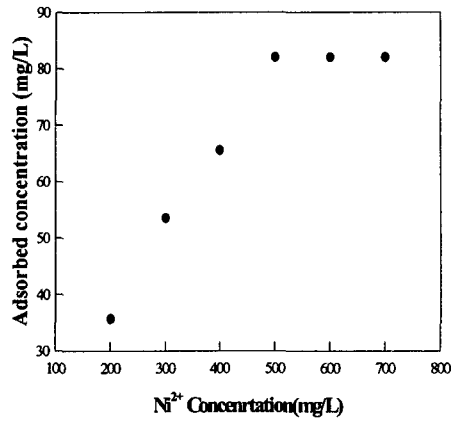


Figure 2. Effect of initial solution concentration on the nickel ion adsorption (Manganese nodule : 1.0g/100mL, Time : 24h, Manganese nodule particle size : +230/-120mesh)

흡착제의 입자 크기는 흡착 메커니즘에 있어서 중요한 역할을 한다. 흡착제의 단위 무게 당 표면적이 바로 흡착 효율과 연결되기 때문이다. 일반적으로 흡착제의 입자 크기가 작아 질수록 표면적이 증가하기 때문에 흡착 효율은 증가하는 경향을 보인다. 이번 연구에서도 망간단괴의 입자 크기가 Ni²⁺의 흡착량에 어떠한 영향을 미치는지 살펴보기 위하여 입자크기를 각각 +120/-60, +230/-120, +400/-230, -400mesh로 준비하여 각각의 입자 크기의 흡착제 1g을 200ppm의 Ni²⁺ 용액 100mL에 넣고 24시간 상온에서 교반하였다.

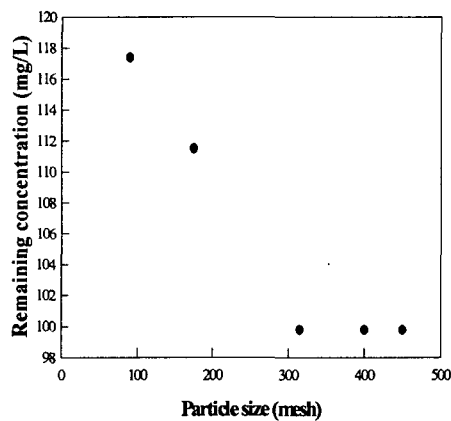


Figure 3. Effect of manganese nodules particle size on the nickel ion adsorption (Ni²⁺ : 200ppm, Manganese nodule : 1.0g/100mL, Temperature : 25°C, Time : 24h)

Figure 3을 보면 일반적으로 망간단괴의 입자 크기가 감소함에 따라 Ni^{2+} 의 흡착량이 증가하는 것을 볼 수 있는데, 이는 입자 크기가 감소할수록 망간단괴의 비표면적이 상대적으로 증가하기 때문에 Ni^{2+} 과 접촉할 수 있는 유효접촉면적이 커져 흡착량은 증가하게 된다. 그리고 입자 크기가 300mesh에서 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 말할 수 있다.

사사

본 연구는 한국지질자원연구원의 지원에 의해 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

- 1) Deve, N. B., Madhuchhanda, M., Rath, P. C., Rao, K. S., Paramguru, R. K., 2001, Simultaneous leaching of a deep-sea manganese nodule and chalcopyrite in hydrochloric acid. *Metall. Mater. Trans., B. Process Metall. Mater. Process. Sci.* 35(5), 777-784.
- 2) Mukherjee, A., Raichur, A. M., Modak, J. M., Natarajan, K. A., 2004, Bioprocessing of polymetallic Indian Ocean nodules using a marine isolate. *Hydrometallurgy* 73, 205-214.
- 3) Jandova, J., Lisa, K., Vu, H., Vranka, F., 2005, Separation of copper and cobalt-nickel sulphide concentrates during processing of manganese deep ocean nodules. *Hydrometallurgy* 77, 75-79.