

窒酸에 의한 中 · 低炭素페로망간製造粉塵에 含有된 망간의 浸出

†李桂承 · 韓基天 · 宋泳俊 · 申康浩* · 趙東星

仁荷大學校 資源工學科, *三陟大學校 資源工學科

The Extraction of Manganese from the Medium-Low Carbon Ferromanganese Dust with Nitric Acid

†Gye-Seung Lee, Gi-Chun Han, Young-Jun Song, Kang-Ho Shin* and Dong-Sung Cho

Dept. of Mineral & Energy Resources Eng., INHA UNIVERSITY

*Dept. of Mineral & Energy Resources Eng., SAMCHOK NATIONAL UNIVERSITY

요 약

고탄소페로망간을 중 · 저탄소페로망간으로 제조하는 AOD공정의 Bag filter에 포집된 분진은 약 90%가 Mn_3O_4 인 망간산화물이다. 분진의 입도는 $5 \mu m$ 이하이고, 입자들은 직경이 10 nm 정도인 미립자들의 응집체로서 구형이다. 분진에서 망간을 질산으로 침출할 때의 최대침출율은 약 67%이며, 비정질의 MnO_2 가 잔류한다. 침출속도는 온도가 증가함에 따라 빨라지고 고농도의 질산에서는 늦어졌다. 침출속도를 여러 침출모델에 적용한 결과는 pore diffusion model에 일치하였다

주제어 : 中 · 低炭素페로망간, 粉塵, 窒酸, 浸出, pore diffusion model

ABSTRACT

Extraction of manganese was investigated with nitric acid from the dust which was generated in the AOD process producing a medium-low carbon ferromanganese from a high carbon ferromanganese. Content of manganese oxide in the dust was about 90%, and phase of it was confirmed as Mn_3O_4 . The Mn_3O_4 particles was agglomerated as spherical shape, and had a lot of pore and crack inside. Maximum recovery of Mn from the sample in the leaching step was about 67% and residue was the amorphous MnO_2 . The extraction of Mn increased with increasing temperature, but decreased in proportion to concentration of nitric acid. The extraction rate was in good agreement with the pore diffusion model

Key words: Medium-low carbon ferromanganese, Dust, Nitric acid, Extraction, Pore diffusion model

1. 서 론

우리나라의 페로망간 생산능력은 약 16만 ton/년 (1995)이며, 전기로로 탄소함량이 5% 이상인 고탄소의 제품을 주로 생산하여 왔다. 그러나 고탄소페로망간의 가격경쟁력이 낮아짐에 따라 96년부터는 중 · 저탄소페로망간을 생산하기 시작하여 97년에는 4만여톤의 생산 실적을 기록하였고, 앞으로는 더 많은 중 · 저탄소페로

망간이 생산될 것으로 예상된다.

국내에서 주로 활용되는 페로망간의 탈탄소공정은 AOD(Argon Oxygen Decarburation)로서 고탄소페로망간의 용탕에 산소와 아르곤가스를 취입하여 탄소 함유율을 낮춘다. 탈탄공정에서 발생하는 분진의 양은 생산되는 페로망간의 탄소함량에 따라 달라지지만 중탄소페로망간을 생산하는 경우에는 대체로 원료의 5~10%가 분진으로 발생된다고 한다. 그리고 발생하는 분진은 대체로 Mn을 44~63% 함유하는 산화물¹⁾이고 불순물의 함량이 비교적 낮기 때문에 재활용의 가치가 충분하다.

분진을 펠릿화(pelletizing)하여 전기로에 재투입하는

† 1999년 7월 19일 접수, 1999년 11월 17일 수리

* E-mail: lgs73@hanmail.net

방법이 시도되기도 하였으나, 페로망간이 제강공정중 정련작업의 말기나 종료후에 첨가되어지기 때문에 펠릿화작업에 사용된 점철제가 제강의 최종제품에 나쁜 영향을 미치므로²⁾ 주로 매립시키는 방법으로 폐기되어 왔다. 그러나 포집된 미립의 분진은 비표면적이 커서 파분쇄가 필요없을 뿐 아니라 침출이 용이하며 망간의 외의 성분도 상당히 낮게 함유되어 있기 때문에 고순도의 망간화합물을 제조하기 위한 원료로 경제성이 있으며 습식제련을 적용하기에 좋은 조건이라고 할 수 있다. 따라서 분진에 함유된 망간을 침출하고 정제하여 고순도의 망간화합물을 제조한다면 파분쇄에 소요되는 비용들이 절약될 수 있을 뿐만 아니라 폐기하여 일어날 수 있는 환경의 오염도 막을 수 있을 것이다.

그러므로 본 연구에서는 중저탄소페로망간제조시 발생하는 분진으로부터 망간의 침출특성을 조사하였다. 침출에 사용된 용매는 고순도 물질의 제조를 위한 공정을 고려하여 질산을 사용하였으며 망간의 침출율 및 침출 속도에 영향을 미치는 시료의 물성, 교반속도, 온도, 농도 등의 영향을 조사하였다.

2. 시료 및 실험방법

본 연구에 사용되어진 시료는 국내 D사의 AOD공정 중 Bag filter에서 채취한 분진이며, 시료는 건조시킨 다음 균일하게 혼합하여 보관하였다. 그리고 망간의 산화된 정도에 따른 침출실험에서는 일급시약의 MnO₂로 MnO, Mn₃O₄, Mn₂O₃등을 제조하여 사용하였다.

침출에 사용된 반응조는 water jacket을 부착시킨 2 l 용량의 5구 플라스크로서 ±0.1°C까지의 온도조절이 가능한 water bath에 연결하여 사용하였다. 실험은 반응조에 규정 농도의 질산을 넣고 L35 mm×H15 mm의 임펠러로 교반하면서 온도등의 조건을 조절한 후 시료를 넣고 반응시키면서 소정의 시간간격으로 시액을 채취하고 분석하였다.

침출액에 함유된 망간은 Absorptiometric Analysis의 일종인 Formaldoxime method³⁾로 분석하였고 Na, K, Mg, Ca은 AAS(Atomic Absorption Spectrophotometry)로 분석하였다. 이때에 각 원소의 침출율은 첨가한 시료에 함유된 량과 침출액에 함유된 량으로부터 계산하였다

분진의 상태는 SEM(Scanning Electro Microscope)과 XRD(X-Ray Diffraction)로, 조성은 XRF(X-Ray Fluorescence Spectroscopy)로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 시료의 SEM사진으로 사진에서 보여지는 바와 같이 분진은 주로 5 μm이하인 구형의 입자들임을 알 수 있다. 그리고 Table 1은 분진의 성분을 XRF로 분석한 결과로 분진의 주된 성분은 Mn이며, 소량의 Fe와 미량의 Ca, Mg, K, Si 등도 존재한다. 또한 Fig. 2는 분진의 X선회절도로 분진에 함유된 Mn의 대부분이 Mn₃O₄로 존재함을 알 수 있다. 시료가 주로 Mn₃O₄인 이유는 고온의 페로망간 용탕에 산소를 취입시켜 발생되어진 분진이기 때문에 분진의 대부분이 Fe보다 증기압이 높은 Mn으로 이루어지며, 고온에서 안정한 Mn₃O₄를 형성하는 것으로 판단된다. 그리고 분진에 함유된 Mn이 약 63%이고 Fig. 2에서 보이는 바와 같이 함유된 Mn이 모두 Mn₃O₄의 상태라면 시료에는 Mn₃O₄가 약 90%임을 알 수 있다.

질산으로 망간을 침출하는 경우에는 공기중의 산소로 인해 침출율이 낮아지는 것을 막기 위하여 불활성기체 분위기에서 실험하는 것이 일반적⁴⁾이다 Fig 3은 침출에서

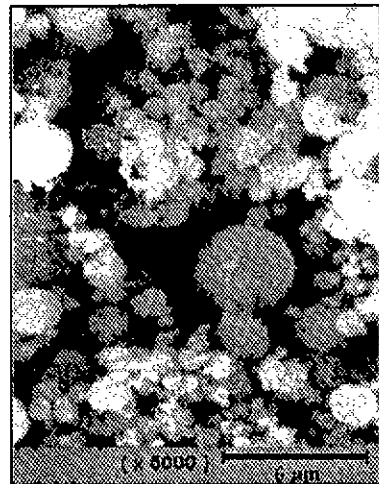


Fig. 1. SEM photograph of the dust

Table 1. Chemical composition of the dust

Element	Mn	Fe	Si	Ca	Mg	K	Na	Total
wt %	63.07	2.36	0.41	0.49	0.12	0.60	0.11	67.16

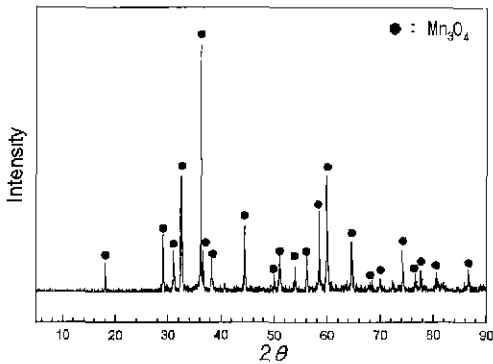


Fig. 2. X-ray diffraction pattern of the dust.

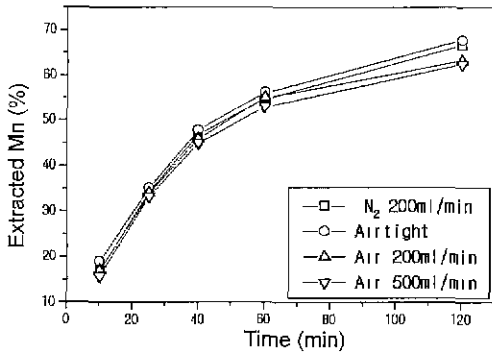


Fig. 3. Influence of the atmosphere on the extraction of Mn (70°C, 1 hour, dust 7.0 g/l, 0.5N HNO₃, 400 rpm)

공기의 영향을 알아본 결과로 70°C에서 0.5N HNO₃에 시료 7g/l를 넣고 공기나 질소를 주입하는 상태에서 침출하였다. 결과를 보면 질소주입시와 밀폐된 공기분위기에서의 침출율이 비슷하고 공기주입량이 늘게 되면 시간에 따라 침출율이 다소 낮아졌다. 이는 공기중의 산소로 인해 Mn이온이 산화되기 때문으로 생각된다. 따라서 이후의 실험에서는 질소를 200 ml/min으로 주입하며 침출하였다.

Fig. 4는 100~550 rpm까지 교반속도의 변화에 따른 침출율이다. 70°C에서 5g/l의 시료를 0.5N HNO₃에 넣어 1시간 침출한 결과이다. 결과를 보면 침출율은 교반속도에 따라 증가하지만 400 rpm이상에서는 더 이상 증가하지 않았다. 그러므로 이후의 모든 실험에서는 침출속도가 교반속도의 영향을 받지 않도록 400 rpm에서 침출하였다.

Fig. 5는 순수하고 낮은 농도의 질산에서 Mn과 불순물로 함유된 Na, K, Ca, Mg등의 침출율을 알아본 결과이다. 70°C의 순수 1% 분진 100g을 넣고 교반하면서 2.0N의 HNO₃용액을 1ml씩 투입하며 침출하였다. 측정된 pH는 질산을 투입한 후 약 20분이 지나 pH가 일

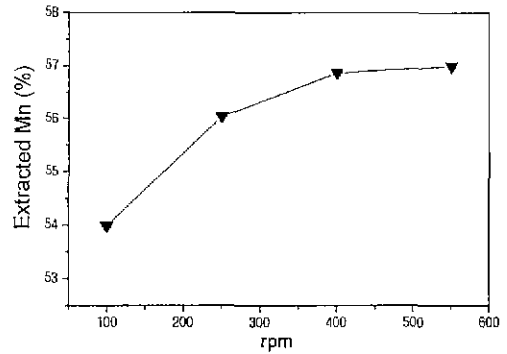


Fig. 4. Influence of stirring rate on the extraction of Mn (70°C, 1 hour, dust 5.0 g/l, 0.5N HNO₃, N₂)

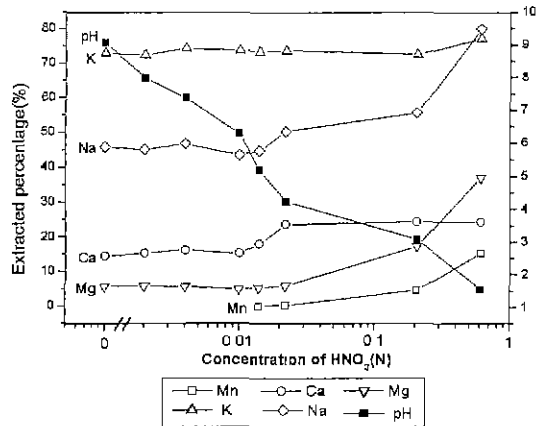


Fig. 5. Extracted percentage of the elements from the dust as a function of pH (70°C, dust 100 g/l, N₂, 400 rpm)

정하여 졌을 때의 값이며 이때의 시액을 채취하여 원심 분리한 후 분석하였다.

결과에 의하면 K는 순수만으로도 약 70%가 침출되었고 Na는 45%정도가 침출되었다. 질산농도가 0.01N 이하에서는 모든 원소의 침출율에 변화가 크지 않으나 그 이상의 농도부터 망간이 검출되기 시작하였고 Na, Ca, Mg의 침출율도 높아졌다. 그리고 이때에는 Na, Mg등의 침출율이 Mn의 침출율의 증가보다 훨씬 큰 것을 알 수 있다. 이러한 결과는 시료에 존재하는 Na와 Mg는 망간산화물과 결합체를 이루고 있어서 망간과 함께 침출되는 것으로 볼 수 있다. 따라서 0.2N이하의 질산으로 시료를 침출한다면 1.5%이하의 Mn이 손실되지만 불순물을 Mn이상으로 제거할 수 있을 것이다.

Fig. 6은 25~80°C에서 0.5N HNO₃에 시료 7g/l를 넣고 침출한 결과이다. 결과를 보면 40°C이하에서는 반응체의 침출속도가 늦으나 온도가 증가함에 따라 침출

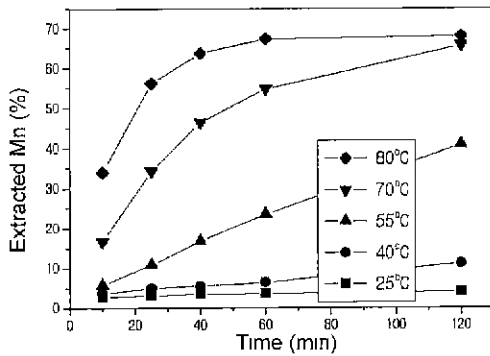


Fig. 6. Extracted percentage of Mn from the dust as a function of Temperature. (Dust 7.0 g/l, 0.5N HNO₃, N₂, 400 rpm)

속도가 급격히 증가되었으며 80°C에서는 시간이 지남에 따라 약 67%에 접근하였다. 이러한 현상의 원인을 알아보기 위해 80°C에서 침출한 잔사를 분석한 결과는 Mn의 함유율이 52.22%였으며 XRD분석으로는 비정질로 확인되었다. 따라서 침출율이 67%를 넘지 않는 이유를 알아보기 위하여 순수한 망간산화물을 종류에 따라 침출하여 보았다.

Fig. 7은 MnO, MnO₂, Mn₂O₃, Mn₃O₄ 각 5 g/씩을 70°C의 0.5N HNO₃에서 침출한 결과이다. 결과에 의하면 질산에 의한 망간산화물의 침출속도는 MnO > Mn₃O₄ > Mn₂O₃ > MnO₂의 순서로 나타났다. MnO는 5분 이내에 침출이 종료될 정도로 빨리 용해되었고 MnO₂는 거의 침출되지 않았다. Mn₃O₄는 침출속도가 MnO 다음으로 빠르지만 10시간이상의 침출에서 침출율은 67%에 접근하였으며, 이는 Fig. 6의 실험과 같은 결과

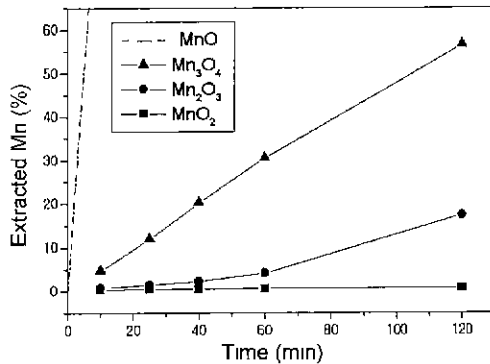


Fig. 7. Extracted percentage of Mn from various manganese oxide in nitric acid (70°C, sample 5.0 g/l, 0.5N HNO₃, N₂, 400 rpm)

이다. 이때 Mn₃O₄를 침출한 잔사를 분석한 결과는 망간이 62.4%로 망간산화물중등인 MnO₂(63%), Mn₂O₃(70%), Mn₃O₄(72%)중에서 Mn함유율이 MnO₂의 함유율에 가장 가까웠다.

그러므로 본진의 Mn₃O₄를 질산으로 침출하면 Mn₃O₄의 약 90%가 침출되고 질산으로는 거의 침출되지 않는 비정질의 MnO₂가 잔류하는 것으로 볼 수 있으며, 본진의 침출잔사에 Mn함량이 52.22%인 것도 시료의 Mn₃O₄가 약 90%이고 불용성 불순물을 감안한다면 MnO₂라고 볼 수 있을 것이다.

따라서 Mn의 최대침출율을 67%로 하여 Fig. 6의 온도에 따른 침출을 여러 침출모델에 적용시켜본 결과는 Fig. 8에 나타난 것과 같이 Pore diffusion model⁵⁾과 일치하였다. 이 모델은 K.N HAN등이 1976년에 망간단괴로부터 유기금속의 침출거동을 설명하기 위해 유도한 식이다.

이처럼 망간단괴의 침출에 pore diffusion model이 적용되는 이유는 망간단괴가 콜로이드성 망간산화물과 다른 물질의 산화물들이 뭉쳐진 응집체⁶⁾로서 많은 공극과 큰 비표면적을 갖기 때문이며, 이 model의 율속단계는 다공성의 응집체가 갖는 공극내부에서 침출된 이온이 입자외부로 확산되는 단계이다. Fig. 8에서 볼 수 있는 바와 같이 Fig. 6의 온도에 따른 침출율을 이 모델에 적용시켰을 때에 직선이 얻어진다.

Fig 9는 시료에서 질산에 의한 Mn의 침출이 pore diffusion model에 적용되는 이유를 알아보기 위해 시료 입자의 표면을 10만배로 확대한 SEM사진이다. 사진으로부터 Fig 1에서 볼 수 있었던 구형의 입자들은 약 10 nm의 직경을 가진 미립자들의 응집체이기 때문에 20~30Å크기의 무수한 공극을 내포함을 알 수 있다. 이

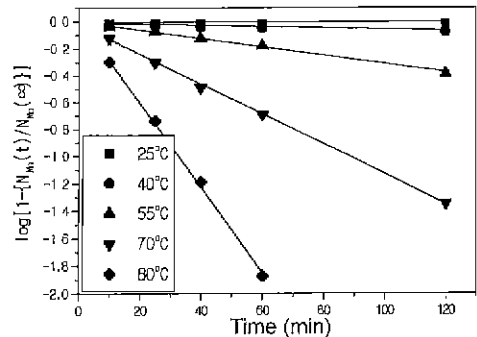


Fig. 8. Plot of pore diffusion model on the extraction of Mn from the dust as a temperature. (Dust 7.0 g/l, 0.5N HNO₃, N₂, 400 rpm)

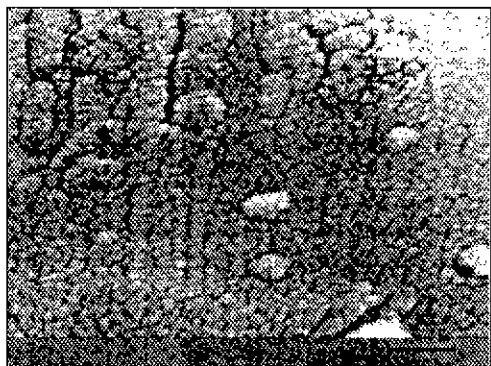


Fig. 9. SEM photograph of the dust.

것은 pore diffusion model을 제안했던 K.N HAN등의 결과와도 일치하는데 이들은 실험에 사용한 망간단괴의 평균공극의 크기를 40Å으로 계산하였다. 따라서 시료로부터 질산에 의한 망간의 침출속도가 pore diffusion에 의해 결정된다면 측정되어지는 침출량은 응집체 내부에서 침출된 이온이 공극을 통해 시료외부로 확산되는 량에 따라 결정되어진다고 할 수 있겠다.

Fig. 10은 70°C에서 시료 7 g/l를 질산의 농도에 따라 침출한 결과이다. 결과를 보면 질산의 농도가 0.25~6.0N로 증가함에 따라 침출율이 점점 감소됨을 알 수 있다.

질산농도가 높아질수록 침출율이 감소되는 이유는 Fig. 8의 결과에서 보듯이 공극을 통한 외부로의 확산이 침출 속도에 영향을 미치는 상태에서 질산의 농도가 증가됨에 따라 미세공극을 통한 망간이온의 확산이 농도에 영향을 받는 것으로 보인다. 참고적으로 25°C에서의 질산의 viscosity를 보면 0.25M에서 8.98×10^{-4} Pa·s이며 0.1M에서 9.17×10^{-4} Pa·s인데⁷⁾ 미세공극에서의 확산은 이러한 차이에도 큰 영향을 받을 수 있으며 이는 측정되어지는 침출속도에 영향을 줄 것으로 생각된다.

또 하나는 질산의 산화작용에 의한 것으로 생각되어진다. 질산은 산화성이 높은 것으로 알려져 있는데, 농도가 높을 수록 질산은 식(1)과 같은 형태의 해리를 하게 된다.⁸⁾ 여기서 생성되는 NO₂⁺는 산화제로서 전자를 취하게 되고⁹⁾ 따라서 Mn₂⁺는 쉽게 Mn⁴⁺로 산화될 수 있다. 그리고 Mn⁴⁺는 용존산소등과 결합하여 질산에 난용성인 MnO₂등을 형성할 수 있으며 이렇게 생성된 산화물들이 시료입자의 표면에서 시료내부로의 질산의 침투를 방해하기 때문에 침출속도가 늦어지는 것으로 생각된다.

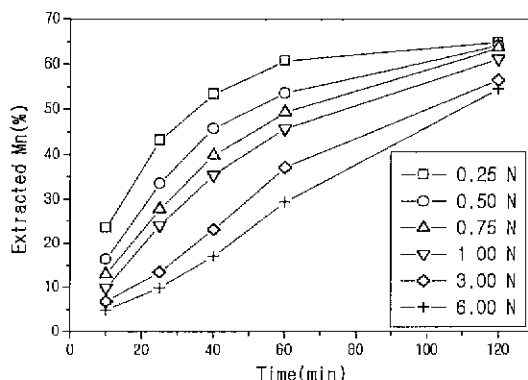
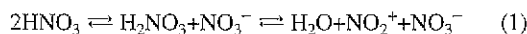


Fig. 10. Influence of nitric acid concentration on the extraction of Mn from the dust. (70°C dust 7.0 g/l, N₂, 400 rpm)



확산속도가 율속단계일 수 있는 것은 질산과 망간산 화물간의 침출반응이 확산속도 보다 빠르다는 것을 나타낸다. 그러나 시료표면에서의 침출이 질산의 산화력에 의해 느려지고 이것이 측정되어지는 침출율에 영향을 준다는 것은 확산속도가 공극내에서의 침출반응에 의한 농도차에 영향을 받는다는 것을 의미한다. 이는 앞의 Fig. 6의 실험에서도 알 수 있는데, 측정되어지는 침출율이 온도에 영향을 많이 받는다는 것은 온도에 따라 공극을 통한 확산속도의 차이가 커지는 것을 의미하기도 하지만, 공극내부에서의 침출속도의 증가에 따라 공극내부와 외부의 농도차이가 커지고 이에 따라 확산 속도도 커진다는 것을 나타낸다.

따라서 이상의 결과로 볼 때 침출의 율속단계는 대부분 pore diffusion model에 의한 확산에 의해 지배받으나, 확산속도에 영향을 미치는 침출반응의 속도도 고려해야 함을 알 수 있다.

4. 결 론

중저탄소페로망간제조공정에서 발생하는 분진으로부터 질산에 의한 망간의 침출에 관하여 조사한 결과는 다음과 같다.

1. Bag filter에서 채취된 분진은 약 90%가 Mn₃O₄였다. 분진은 5 μm이하의 입도이며 입자들은 직경이 약 10 nm인 미립자들의 응집체로서 구형이며 다공성이다.
2. 70°C에서 100 g/l의 분진을 0.2N이하의 질산으로 침출하면 Mn의 손실은 1.5%이하로서 K는 70%.

- Na는 50%, Ca는 20%, Mg는 10% 이상으로 제거할 수 있었다.
3. 질산에 의한 망간산화물의 침출속도는 $MnO > Mn_3O_4 > Mn_2O_3 > MnO_2$ 의 순서를 보인다.
 4. 분진으로부터 질산에 의한 망간의 침출속도는 7 g/l, 0.5N의 질산에서 온도가 높아질수록 빨라졌으며 0.25N이상의 농도에서는 질산농도가 높아질수록 늦어졌다.
 5. 분진을 질산으로 침출할 때에 Mn의 침출율은 약 67%에 접근하며 잔류되는 Mn의 상태는 비정질의 MnO_2 였다.
 6. 분진에서 망간을 질산으로 침출할 때에 침출속도는 pore diffusion model에 일치하였다.

후 기

본 연구는 1998년도 인하대학교의 연구비와 에너지 자원기술개발사업비의 지원으로 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. 申康浩, 宋泳俊, 玄謙泳, 曹泳根, 徐淳一, 朴贊勳, 趙東星 : "合金鐵 製造工程에서 發生되는 粉塵의 物性" J. of Korean Inst. of Resources Recycling Vol. 8, No. 3 9-17 (1999).

2. 俞炳敦 : "희석가스 탈탄법에 의한 용융 고탄소 Fe-Mn의 탈탄 연구" 대한금속학회지 Vol. 33, No. 11 (1995).
3. 김남천, 이진하 공저 : "上水試驗方法" 동화기술, 296-297 (1993).
4. Edward J Stevenson : "Extractive metallurgy Recent Advances" NOYES DATA CORPORATION, 45 (1977).
5. K.N. Han and D.W. Fuerstenan : "Kinetics of the Extraction of Metals from Deep-Sea Manganese Nodules : Part I. The Pore Diffusion Controlling Case" Metallurgical Transaction B. vol 7, 679-685 (1976).
6. K N HAN : "Geochemistry and extraction of metals from Ocean Floor Manganese Nodules" Ph.D. Thesis University of California, Berkeley (1971)
7. 日本化學會編 "化學便覽" 基礎編II, 丸善株式會社 579 (昭和50).
8. N. N. Greenwood and A. Earnshaw "Chemistry of the Elements" PERGAMON PRESS Ltd. 538 (1984).
9. 이길상 : "無機半微量定性分析" 동명사 142 (1965).

韓 基 天



- 1998년 2월 인하대학교 자원공학과 공학사
- 현재 인하대학교 자원공학과 공학석사 과정

李 桂 承



- 1996년 인하대학교 자원공학과 공학사
- 1998년 인하대학교 자원공학과 공학석사
- 현재 인하대학교 자원공학과 공학박사 과정

宋 泳 俊



- 1986년 인하대학교 자원공학과 공학사
- 1988년 인하대학교 자원공학과 공학석사
- 1997년 인하대학교 자원공학과 공학박사
- 현재 일본 자원환경기술종합연구소 소재자원부

申 康 浩



- 1981년 인하대학교 자원공학과 공학사
- 1983년 인하대학교 자원공학과 공학석사
- 1999년 인하대학교 자원공학과 공학박사
- 현재 삼척대학교 자원공학과 부교수

趙 東 星



- 1961년 인하공과대학 광산공학과 공학사
- 1962년 인하공과대학 대학원 공학석사
- 1975년 인하대학교 대학원 공학박사
- 현재 인하대학교 자원공학과 교수