

Fritting 法에 의한 페로망간 분진내 SiO₂ 除去에 관한 研究

*林種浩 · 李承遠

忠南大學校 金屬工學科

A Study on the Removing of SiO₂ in Ferromanganese Dust by Fritting Method

*Jong-Ho Lim and Seoung-Won Lee

Dept. of Metallurgical Eng., Chungnam National University

요 약

페로망간 분진은 망간계 산화물로 분진내 함유된 불순물을 정제하고 산화도를 조절한다면 망간계 연자성 페라이트로 재활용이 가능하다. 페로망간 분진은 약 7여종의 불순물을 함유하고 있고, 이중 SiO₂는 약 9000 ppm을 함유하고 있다. 분진내 주요 불순물인 SiO₂는 페로망간 분진을 페라이트 재료로 사용할 경우 투자율에 악영향을 미치는 성분으로 알려져 있다. 본 연구는 페로망간 분진을 연자성 페라이트 재료로 재활용하고자 기초 연구로 수행되었으며 특히 분진내 함유된 약 9000 ppm의 SiO₂량을 500 ppm 이하로 줄이고자 하였다. 용융 알칼리 원소 fritting법을 사용하였으며 이 방법으로는 용융된 알칼리 원소가 페로망간 분진내 SiO₂와 결합하여 가용성의 frit을 형성하고 이 frit은 물침출에 의하여 SiO₂를 제거 할 수 있었다. Fritting법에서 KOH, NaOH를 사용한 경우 모두 알칼리 원소 대비 페로망간 분진 혼합중량비는 1.75, 550°C fritting온도 그리고 1시간의 fritting시간이 가장 효율적이었다.

주제어 : 페로망간 분진, 연자성 페라이트, 투자율, 재활용, fritting, 물침출

ABSTRACT

Ferromanganese dust is an oxide substance of Mn. If impurities are removed and oxidation degree is controlled, the dust can be recycled for soft ferrite materials. The ferromanganese dust contained about 7 kinds of impurities, especially about 9000 ppm of SiO₂ as a main impurity which gives bad effect on permeability, when used for ferrite. The purpose of this study is to reduce SiO₂ contents of the ferromanganese dust from 9000 ppm to under 500 ppm by fritting method. The SiO₂ in ferromanganese dust can be converted into water soluble compounds by alkali fritting and removed by water leaching. KOH and NaOH were used. The most effective conditions to get rid of SiO₂ from the dust are that the weight ratio of alkali to ferromanganese dust is 1.75 and fritting is run at 550°C for 1 hour.

Key words : Ferromanganese dust, soft ferrite, permeability, recycle, fritting, water leaching

1. 서 론

우리 나라의 페로망간의 제조 공정의 경우 1995년 현재 총 165,000톤을 생산하고 있으며 고탄소 페로망간 제조공정에서는 일반적으로 페로망간의 1~3%에 해당하는 분진이 발생하며, 고탄소 페로망간을 중탄소 혹은 저

탄소 페로망간으로 전환시키는 공정에서는 5~15%의 분진이 발생하는 것으로 알려져 있다. 따라서 현재 국내 고탄소 페로망간 제조 공정에서 발생하는 분진의 양은 1,650~4,950 ton/년 정도이고 중탄소 페로망간 분진의 양은 1,200 ton/년 정도이지만, 철강 재료의 고청정화 요구에 따라 중, 저탄소 페로망간 생산량이 증가함으로 전체 분진의 양은 증가할 것으로 예상된다.¹⁾ 망간 합금철 분진은 SiO₂등의 불순물을 많이 함유하고 있

* 1998년 12월 29일 접수, 2000년 1월 10일 수리

* E-mail: viggell@yahoo.co.kr

고 재활용되지 못하며 현재 폐기물 처리 업체를 통한 위탁처리로 폐립에 의존하는 경우가 많다. 그런데 이 분진은 주성분이 망간 산화물이므로 불순물을 정제하고 산화도만 조절한다면 좋은 페라이트재료써 응용이 가능하다고 판단된다. 특히 연자성 페라이트는 트랜스포머, FBT, 편향요크(Deflection yoke) 등의 전자 부품에 사용되며 망간계 페라이트, 니켈계 페라이트, 마그네슘계 페라이트로 크게 대별되는데 이 중 망간계 페라이트가 차지하는 비율은 약 50%로 연자성 페라이트의 주종을 이루고 있다. 그런데 페라이트는 원료 조성 성분 및 소결 온도 변화에 따라 민감한 특성을 보이며, 원료 조성 성분에서 0.02 mol%의 다른 성분만 들어가도 1°C의 secondary peak shift를 일으키는 오차의 원인이 된다.²⁾ 또한 고성능화, 소형화를 요구하는 자성체 특히 연자성 페라이트에서 Mn-Zn계, 혹은 Mn-Mg계 등의 복합 페라이트에는 미량의 SiO₂가 페라이트의 결정을 조대화하고 전기 저항값과 투자율(Permeability, μ) 및 Q(Quality Factor) 특성을 저하시키는 원인으로 작용한다.³⁾ 일본 규격에서는 페라이트 산화제이철에 대한 SiO₂의 함유량을 1급용인 경우 100 ppm 미만으로 엄격히 제한하고 있으며 2급용인 경우 500 ppm 미만으로 제한하고 있다.⁴⁾ 최근 전자 기기의 소형화, 경량화추세에 따라 이에 사용되는 연자성 페라이트 자성체도 소형화 추세이며 이에 따라 연자성 페라이트의 고성능화, 즉, 투자율(μ)의 증대와 전기 비저항값의 증대가 요구되어 만일 페로망간 생산중의 부산물인 분진을 페라이트 재료로 활용하고자 한다면 이에 함유된 SiO₂를 우선 정제, 제거하여야만 한다. 또 현재 페라이트의 주요 원료로서 산화철과 산화아연은 수급이 가능하지만 산화 망간은 해외에서 전량 수입하는 실정에 있어 저가의 원료 개발이 절실한 실정에 있다. 그러나 페로망간 분진내 SiO₂의 제거에 관한 연구는 거의 전무한 상태에 있고 산화철 등 광석의 SiO₂제거는 광석중의 가용성 SiO₂를 불용성 상태로 전환 후 여과하는 microfilter법과 재결정법등⁵⁾이 사용되고있다. 그런데 이들 공정은 비교적 복잡하고 특히 재결정법은 폐염산용액 등 부산물을 낳는 약점이 있다. 그래서 본 연구에서는 그간 폐기되었던 페로망간 분진(이하 "분진")을 재활용하여 전자기기 부품에 사용되는 연자성 페라이트의 소재로서 사용할 수 있도록 분

진의 SiO₂를 제거하는 기초 연구를 하였고 특히 비교적 공정이 간단한 용융알칼리 원소 fritting법을 사용하였다.

2. 실험방법

2.1 실험 시료

망간 합금철 생산 공정중 발생하는 산화망간 분진은 동부산업(주)에서 electric submerged arc furnace의 bag filter에서 채취하였다. Fig. 1의 XRD(Rigaku D/max-30) peaks에서 볼수 있듯이 분진의 주성분은 Mn₃O₄이었으며, Table 1에 나타낸 ICP(Jobin-Yvon 38plus)의 분석 결과에서는 7여종의 불순물을 함유하고

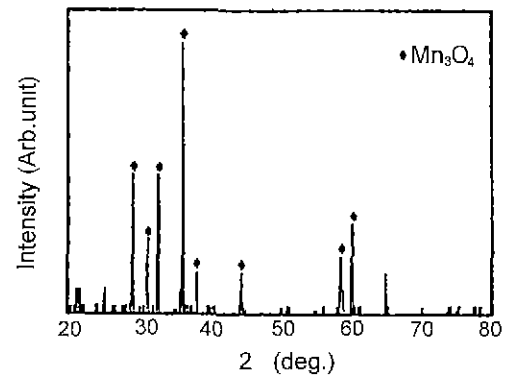


Fig. 1. XRD patterns of ferromanganese dust.

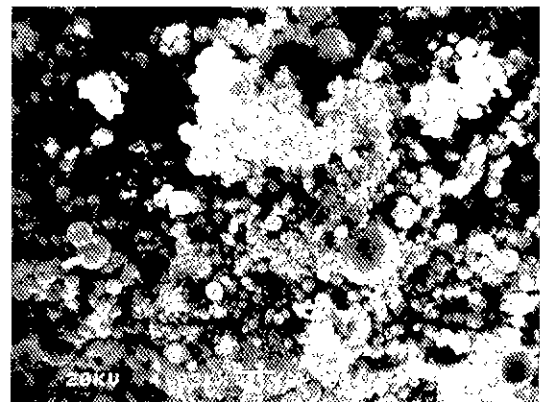


Fig. 2. SEM micrographs of ferromanganese dust

Table 1. ICP analysis of ferromanganese dust

Comp.	Mn ₃ O ₄	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	SiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O
Cont. (%)	90.62	3.38	0.24	0.69	0.20	0.88	ND	0.10

있었으며 이중 페라이트의 전자기적 성질에 악영향을 미치는 SiO₂를 약 9000 ppm을 함유하고 있었다.

분진의 형상은 Fig. 2의 SEM(JEOL, JSM-5410) 단면으로부터 95% 이상이 1 μm이하의 미립 구상이며 분진의 고-액 반응의 활성정도를 알기 위하여 Sub-Sieve-Sizer(Model 95, Fisher)를 사용하여 평균입경을 측정하였고 BET법으로 비표면적을 측정하였는데 그 결과 평균입경은 0.95 μm이었으며 비표면적은 3.36 m²/g이었다.

2.2. SiO₂ 제거 실험

2.2.1. 용융 알칼리 원소 fritting법

분진 20 g을 NaOH 또는 KOH와 충분히 혼합하여 니켈 도가니에 고루 편 후 실리콘이트로에서 이들 원소의 용융 온도 이상으로 가열, 반응시켰다. 이때 분진의 SiO₂와 이들 물질이 반응하여 frit을 형성하는 최적 조건을 알기 위해 반응온도 및 반응시간을 달리 하였다.

이때 페로망간 분진 대비 알칼리 원소 혼합비(caustic ratio, 이하 알칼리 혼합비)를 중량비로(W_{alkali/dust} 0.33~2.0) 변화시키면서 반응 온도는 500~600°C의 범위에서 50°C 단위로 변화시키면서 실험하였다. 이 반응 생성물을 테프론 비이커에 순수 300 ml와 함께 넣어 magnetic stirrer로 충분히 교반시킨 후 여과지(Toyo filter paper. 5C)에 여과시키면서 500 ml의 증류수로 계속 세척하여 생성된 frit을 가수분해시켜 SiO₂와 과잉의 알칼리 원소를 제거하였다.

2.2.2. SiO₂분석

Fritting한 시료를 물침출시켜 분진 내의 SiO₂ 양을 줄인 시료를 80°C의 건조로에서 24시간 이상 건조시킨 다음 분쇄한 후 5 g을 채취하여 300 ml 삼각플라스크에 넣어 50% HCl용액에 넣고 시계 접시를 덮은 후 서서히 가열하여 20 ml정도의 용액이 남을 때까지 망간분을 농축하였다. 망간 산화물을 농축, 용해시킨 다음 5C여과지에 넣고 순수 500 ml로 세척한 다음 미리 무게를 알고 있는 자재 도가니에 세척된 재료와 여과지를 함께 넣고 실리콘이트로에서 대기 분위기로 800°C의 온도에서 한시간 동안 강열 후 여과지를 태워 없앤 후 냉각하여 도가니의 변화 무게를 측정 그 변화량을 SiO₂로 환산하였는데 동일 샘플에 대해 5회 이상 실험을 반복하여 최대치와 최소치를 제외하고 나머지를 평균하여 불용 SiO₂의 량으로 산정하였다. 이 중량 분석법으로 얻어진 SiO₂가 순수한 SiO₂인지 EDS(Jeol, JSM 5410)로 측정된 결과를 Fig. 3에 나타내었다 EDS 결과로부터는 소량의 기타 금속 성분이 검출되는 것으로 보아 silicate의 검출 가능성

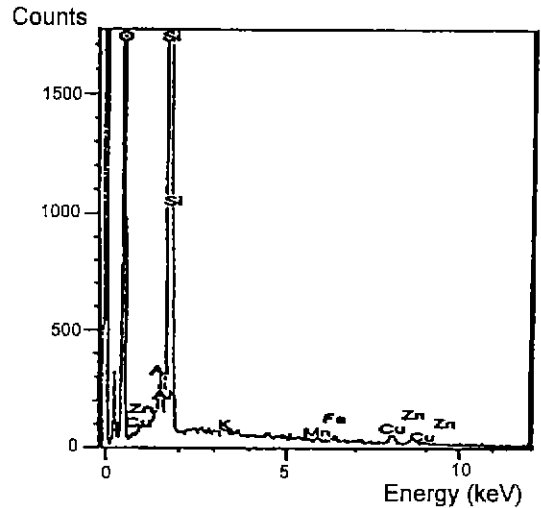


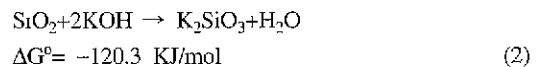
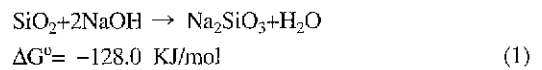
Fig. 3. EDS peaks of residue treated by HCl for SiO₂ analysis.

도 있으나 Si분이 92%이상을 나타내고 있으며 그 잔류 성분 전부를 SiO₂로 간주하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1. 용융 알칼리 원소 Fritting법

분진내 SiO₂가 알칼리 원소와의 반응 온도를 알아보기 위해 순수한 알칼리원소 및 알칼리원소-분진 혼합물에 대한 DSC(Shimadzu DSC-50)결과를 Fig. 4에 나타내었다. 이 그림에서 65°C 근방의 흡열은 NaOH · H₂O 또는 KOH · H₂O가 녹는 것을 나타내고 130°C부근의 흡열은 수분의 증발을, 그리고 320°C부근의 흡열은 NaOH 및 KOH가 용융할 때 일어나는 것이다.⁶⁾ 그리고 480°C 부근과 460°C부근의 흡열은 각각 액체상태의 NaOH와 KOH가 고체인 분진과 반응하는 것을 나타낸다. 이 때의 반응은 분진내 SiO₂가 Na₂SiO₃ 또는 K₂SiO₃를 형성하는 것을 의미하며 이때의 대표적인 반응식은 다음과 같이 여러 가지 규산염을 형성한다.



그러나 이 반응은 대단히 복잡하며 SiO₂가 나트륨과

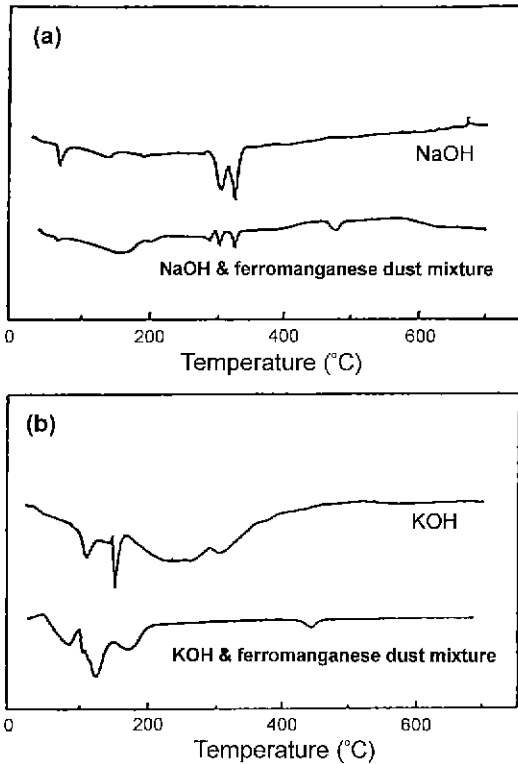
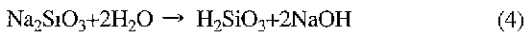
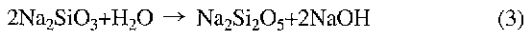


Fig. 4. DSC curves for (a) NaOH, NaOH & ferromanganese dust mixture. (b) KOH, KOH & ferromanganese dust mixture.

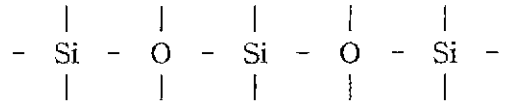
결합할 경우 디메타 규산나트륨(Sodium Dimetasilicate, Na_2SiO_3), 오토 규산나트륨(Sodium orthosilicate, Na_4SiO_4) 이외에도 여러 가지 규산염을 형성하는 것으로 알려져 있다.⁷⁾ 이때 형성된 규산염은 물에 잘 녹고 가수분해(Hydrolysis)하며 디메타 규산나트륨(Sodium Dimetasilicate, Na_2SiO_3)의 경우 다음 식과 같이 분해된다



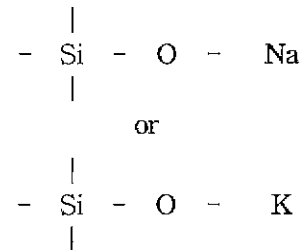
그러나 이 경우 역시 수용액 중에서도 여러 가지 다중규산의 존재가 알려져 있다. 그리고 이들을 모두 포함시킨 일반적인 규산염들은 물에 쉽게 녹아 물유리(Water glass)라 불린다.

환원하면, 1A족에 속하는 나트륨(Na) 또는 칼륨(K) 원자는 전기적으로 양성이 센 1가 원소로서 비교적 화학 반응성이 강한 원소이다. Na^+ 이온은 SiO_4^{4-} 의 정

사면체의 연속망상구조의 연속으로 건설한 구조인 산소교를 절단하여 결합력이 약한 frit을 형성한다. 즉, 나트륨(Na) 그리고 칼륨(K)은 SiO_2 와 각각 DSC curve (Fig. 4)로 보아 480°C, 460°C 이상의 온도에서 무한히 연결되어 있는



의 산소교 사슬을 끊고 들어가 끊어진 사슬의 한쪽 끝에



의 모양으로 결합되어 전체적으로 전기적 중성을 이루기는 하지만,⁸⁾ Na^+ 이온은 O와의 결합력이 약해 $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$ 의 규산나트륨은 가수분해를 하게 되어 물침출에 의해 분해되어 분진내 함유된 SiO_2 가 함께 제거될 것이다. 그런데 본 고에서는 알칼리 fritting으로 SiO_2 를 제거할 목적으로 전개된 실험인데, 미량의 SiO_2 제거의 실

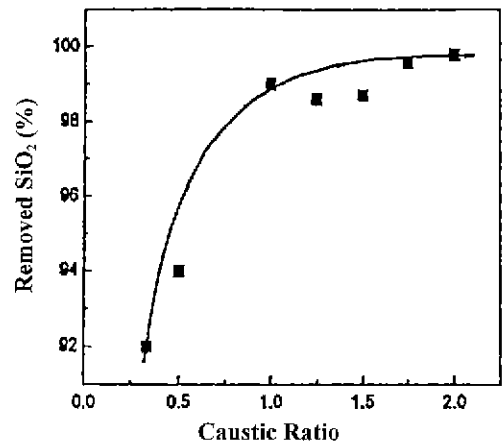


Fig. 5. Removal efficiency of SiO_2 as a function of weight ratio of NaOH to sample when fritting for 60 min at 550°C.

협이기 때문에 그 제거과정의 확인이 어려워 순수한 SiO₂와 NaOH를 사용하여 기초 실험을 하였다. 시약급의 SiO₂와 NaOH를 혼합비를 달리하여 550°C에서 1시간 동안 가열하여 frit을 만들었다. 이 frit을 순수 300 ml에 넣고 교반 후 여과지에 여과시키면서 물침출시켜 SiO₂를 제거하였고 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 전반적으로 알칼리 혼합비가 증가할수록 frit의 형성 여건이 향상되어 물침출을 통한 SiO₂제거능이 향상됨을 알 수 있었다. 그러나 알칼리원소인 NaOH와 SiO₂의 혼합 중량비가 1.0까지는 제거율이 급격히 증가하나 1.0을 경계로 그 제거 효과가 둔화되어 약 99%의 SiO₂를 제거할 수가 있었다. Fig. 6에는 fritting 온도를 550°C로 고정시켜 놓고, fritting 시간을 30, 60, 90분으로 했을 때의 분진중의 SiO₂제거율을 백분율로 나타낸 것

이다. 이 결과로부터 NaOH 및 KOH의 양이 증가할수록 분진내 SiO₂의 양은 감소해서 용융된 NaOH 및 KOH와 분진내 SiO₂와의 반응률이 커지는 것을 알 수 있다. 그러나 모든 fritting 시간의 조건에서 알칼리 혼합비가 1.75를 넘으면 그 감량 속도가 둔화하고있다. 그것으로부터 경제적인 알칼리 혼합비는 1.5~1.75라고 판단되며, 순수한 SiO₂와 NaOH가 반응하는 경우 필요한 화학양론적 알칼리 혼합비는 0.75이며, KOH인 경우에는 1.1이지만 분진 내 SiO₂와 반응하기 위해서는 충분한 양의 알칼리가 입자표면과 접촉하여야 하며, 혼합비 1.5이상에서 분진 입자와 충분한 wetting을 하여 분진내의 SiO₂와 반응함을 알 수 있다. 또 NaOH, KOH를 사용한 모든 경우에서 적은 알칼리 혼합비에서는 fritting 시간이 증가할수록 SiO₂제거에 효과를 보였지만 알칼리 혼합비가 커질수록 시간에 대한 효과는 감소되어 60분을 경계로 그 효과는 둔화되었다. 이러한 경향은 KOH나 NaOH가 거의 비슷한 양상을 보였고 NaOH가 KOH보다 SiO₂제거에 효과적이었다. Fig. 7에는 fritting 온도를 550°C, fritting 시간을 60분으로 고정된 채 NaOH와 KOH에 따른 SiO₂ 제거 효과를 나타냈는데 동일한 frit의 제조 조건에서는 NaOH를 사용한 경우가 KOH의 경우보다 SiO₂제거에 현저하게 좋은 결과를 보였다. 이 때 SiO₂가 알칼리 원소와 결합하여 (1)식과 (2)식과 같은 규산염을 생성한다고 가정하면 KOH와 NaOH를 사용한 경우의 ΔG°값을 비교하면 (1)식과 (2)식에 나타낸 바와 같다.

이 때의 ΔG° 값은 실험에 적용한 온도영역 내의

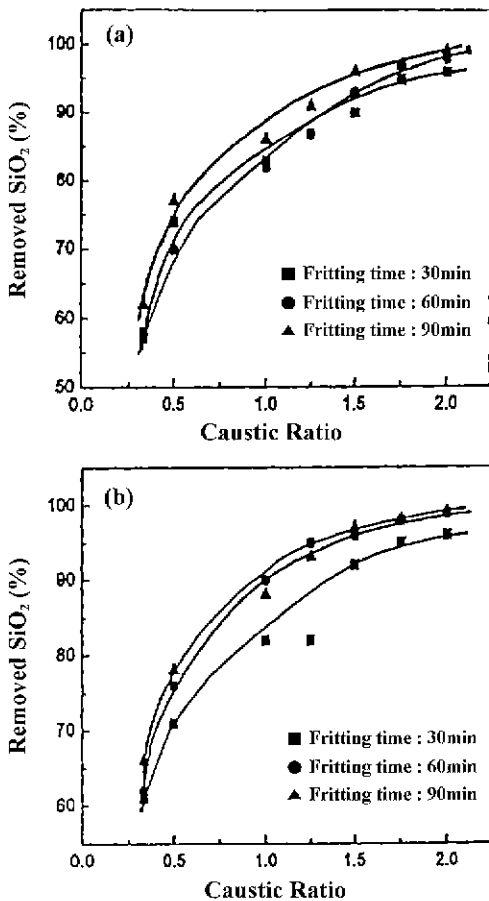


Fig. 6. Removal efficiency of SiO₂ as a function of weight ratio of caustic to sample at various fritting time at 550°C (a) KOH, (b) NaOH.

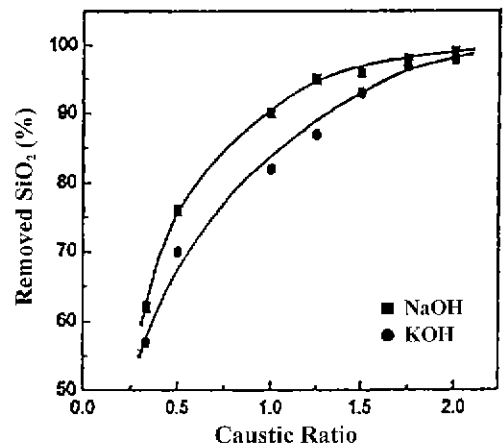


Fig. 7. Comparison of removed SiO₂ from ferromanganese dust with NaOH and KOH (fritting 60 min at 550°C).

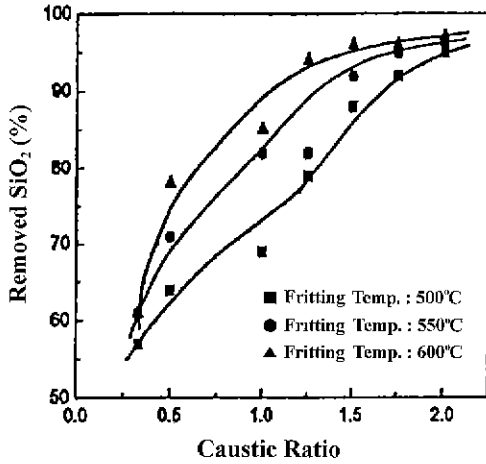
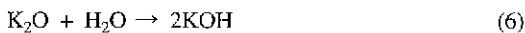
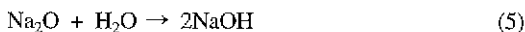


Fig. 8. Removal efficiency of SiO₂ dependent on weight ratio of NaOH to sample at various temperature.

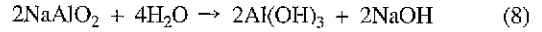
527°C에 해당하는 데이터인데 ΔG° 의 비교로부터는 NaOH를 사용하여 몰유리인 Na₂SiO₃를 형성하는 경우가 KOH를 사용하여 K₂SiO₃를 형성하는 것 보다 유리한 것을 알 수가 있다. Fig. 8 에는 NaOH의 경우에 대하여 fritting time을 30분으로 고정된 채 fritting 온도에 대한 영향을 측정하여 나타내었다. 분석 결과 알칼리 혼합비의 증가에 따라 비례적으로 감소하는 SiO₂ 양은 frit을 만드는 온도에 영향을 받으며 550°C보다 저온반응일 경우 알칼리 혼합비 증가에 대한 SiO₂ 제거율이 크지 않으나 온도를 증가시킴에 따라 SiO₂ 제거율이 현저히 증가하며 550°C이상에서는 적은 알칼리 혼합비에서도 SiO₂ 제거율이 저온에서보다 훨씬 높았다. 또 전체적으로 SiO₂ 제거에 관해서 frit의 형성 조건에 fritting 시간이 증가할수록 그리고 fritting 온도가 높을수록 SiO₂ 제거 효과가 증가하지만 550°C이상의 온도에서는 효과가 다소 둔화되는 경향을 보였다. 그리고 frit을 물침출함으로써 반응하지 않고 잔존하는 Na₂O 및 K₂O 역시 다음과 같이 제거될 것으로 기대된다.⁹⁾



그리고 분진내 함유된 Al₂O₃의 경우 frit을 만들기 위해 첨가된 NaOH와 반응하여 (7)식과 같이 알루미늄산 소다(NaAlO₂)로 되어 전환된다.



이것을 가수분해하면 (8)식과 같이 가수분해를 일으켜 수산화알루미늄[Al(OH)₃]의 형태로 알루미늄산화물의 제거를 기대할 수가 있다.¹⁰⁾



4. 결 론

페로망간 생산 공정 중에 발생하는 분진을 bag filter에서 채취하여 망간계 연자성 페라이트재료로써 재활용을 위하여 SiO₂의 함량을 500 ppm 이하로 정제하는 공정으로 용융 알칼리 원소 fritting법을 사용하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Caustic fritting반응에는 KOH와 NaOH를 사용한 경우 SiO₂제거율이 비슷한 경향을 보이지만 NaOH의 경우가 제거 효율이 높았다. 일정한 fritting 온도에서 알칼리원소 첨가량이 증가할수록 초기 반응이 빠르며 550°C이상의 온도에서는 온도변화에 큰 효과가 나타나지 않았다.
2. KOH를 사용한 경우 fritting시간이 증가함에 따라 SiO₂ 제거 효과가 크지 않으나 NaOH를 사용한 경우 fritting시간이 증가함에 따라 SiO₂ 제거율이 증가하였으며 60분이 가장 좋은 조건인 것으로 나타났다.
3. 알칼리 혼합비가 높을수록 SiO₂ 제거 효과가 좋으며 적정 혼합비는 NaOH와 KOH를 사용한 경우 모두 1.75이었다.
4. Fritting반응은 500~600°C 범위에서 가열 온도가 높을수록, 가열시간이 증가할수록 frit의 형성조건이 양호해졌다.

참고문헌

1. 신강호 : "春季資源리사이클링學會 論文 發表集". 93-96 (1997).
2. 고재귀 : "Mn-Zn ferrite의 성분 및 燒結 溫度에 따른 物理的 特性的 向上 研究". 韓國磁氣學會誌 5(4), 269-273 (1995).
3. 商工資源部 : "原料用 高純度 酸化鐵의 製造技術 開發에 關한 研究", 10-18 (1993)
4. JIS K1462 "フェライト用 酸化第2鐵" (1973).
5. 상공자원부 : "저손실 산화철 자성재료의 개발" 11-20 (1990)
6. W.J. Smothers, R.F. Kruh, J.K. Carlton, and Y. Chiang : I. Appl. Chem. 4, 268-272 (1945).

7 李康文：“鋸物 處理 工學”，半島出版社，서울. 279-285 (1978)
 8. 連相炫：“유리의 概念과 實際”，學研社，서울. 72-76 (1986).
 9. 李剛一, 金英彬, 吳在賢, 姜雄基：“지르콘砂로부터 酸化지

르코늄의 製造에 關하여”，韓國 金屬學會誌, 6(3), 174-179 (1970).
 10. 李承珥, 徐昌濟：“非鐵金屬製鐵工學”，文運堂 365-375 (1991).



林 種 浩

- 1996년 충남대학교 금속공학과 공학사
- 1998년 충남대학교 금속공학과 공학석사
- 현재 충남대학교 금속공학과 박사과정



李 承 遠

- 1973년 연세대학교 금속공학학 공학사
- 1985년 연세대학교 금속공학과 공학박사
- 현재 충남대학교 금속공학과 교수

學 會 誌 投 稿 安 內

種 類	內 容
論 說	提案, 意見, 批判, 時評
展望, 解説	現況과 將來의 견해, 研究 技術의 綜合解説, Review
技 術 報 告	實際的인 試驗, 調査의 報告
技術, 行政情報	價値있는 技術, 行政情報를 간결히 解説하고, comment를 붙인다.
見 聞 記	國際會議의 報告, 國內外의 研究 機關의 見學記 등
書 評	
談 話 室	會員相互의 情報交換, 會員 自由스러운 말, 陪霜 등
Group 紹介	企業, 研究機關, 大學 등의 紹介
研究論文	Original 研究論文으로 本 學會의 會誌에 掲載하는 것이 適當하다고 보여지는 것

수시로 원고를 접수하오니 많은 투고를 바랍니다.