

페로망간製造 粉塵에서 窒酸과 活性炭에 의한 망간의 浸出

†李桂承 · 金亨錫 · 宋泳俊 · 申康浩* · 金胤彩** · 趙東星

仁荷大學校 資源工學科, †三陟大學校 資源工學科, **三陟大學校 金屬工學科

The Extraction of Manganese from the Medium-Low Carbon Ferromanganese Dust with Nitric acid and Charcoal

‡Gye Seung Lee, Hyung Seok Kim, Young Jun Song, Kang Ho Shin*, Yun Che Kim** and Dong Sung Cho

Dept. of Mineral & Energy Resources Eng., Inha University

*Dept. of Mineral & Energy Resources Eng., Samchok National University

**Dept. of Metallurgical Eng., Samchok National University

요 약

중저탄소페로망간을 제조하는 AOD공정의 bag filter에 포집된 분진은 약 63%의 Mn을 함유하며, XRD로 분석된 결정체는 Mn_3O_4 이지만, 질산으로 Mn을 침출하면 MnO_2 가 잔류되기 때문에 67%이하의 침출율을 나타낸다 따라서 활성탄으로 환원배소한 후에 침출하는 방법과 침출시에 활성탄을 첨가하는 방법으로 침출율을 높이고자 하였다. 70°C, 0.5N HNO_3 , pulp density 7 g/l 의 액에 분진의 10%이상으로 활성탄을 첨가하면 90%이상의 Mn이 침출되었고, 5%의 활성탄을 혼합하여 750°C에서 배소한 분진은 상온에서 6N HNO_3 에 150 g/l을 첨가하였을 때에 99%이상의 Mn이 침출되었다

주제어: 窒酸, 活性炭, 中 · 低炭素페로망간, 粉塵, 還元焙燒, 浸出

ABSTRACT

Among dusts which were generated in AOD process producing a medium-low carbon ferromanganese, the dust collected in bag filter contained manganese about 63% and its phase was Mn_3O_4 . The maximum extraction of Mn by nitric acid is about 67% because of remaining amorphous MnO_2 . Therefore this research investigated reducibility of the activated charcoal in Mn extraction from the dust. Addition of charcoal over 10% of pulp density made possible Mn extraction of 90% at 70°C, 0.5N HNO_3 . To convert Mn_3O_4 to MnO by reducing roasting, the minimum mixture ratio of activated charcoal was 5% in 750°C, 1 hour. Extraction of Mn from the reduced dust was over 99% with nitric acid at 25°C. 6N HNO_3 , pulp density 150 g/l§.

Key words: Nitric acid, Activated charcoal, Medium-Low carbon Ferromanganese, Dust. Reducing roasting, Extraction

1. 서 론

고탄소페로망간으로부터 중 · 저탄소페로망간을 생산하는 국내의 탈탄(脫炭)공정은 주로 AOD(Argon Oxygen Decarburigation)가 활용된다. 공정에서 발생되어 bag filter에 포집된 분진은 5 μm 이하의 미립이고, Mn함량

이 약 63%이며, 대부분이 망간의 산화물(Mn_3O_4)이기 때문에 습식제련으로 고품위의 망간화합물을 제조한다면 좋은 원료가 될 수 있다.¹⁾ 그러나 분진을 질산으로 침출하면 MnO_2 가 잔류되기 때문에 망간의 침출율은 약 67%를 넘기 어렵다.²⁾ 그러므로 전처리로 Mn_3O_4 를 MnO로 환원배소시킴으로서 불용성의 잔사를 적게하거나, 침출할 때에 환원제를 같이 첨가하여 환원과 침출을 동시에 이루어지게 한다면 망간의 침출율을 높일 수

‡ 2000년 5월 9일 접수, 2000년 7월 5일 수리

* E-mail lgs73@hanmail.net

있을 것으로 생각된다.

망간의 침출은 주로 망간단괴에서 금속의 제련을 위한 연구로 수행되어 왔다. 망간단괴의 망간은 주로 MnO_2 이기 때문에 침출율이 낮으므로 침출제의 선택과 환원제의 활용 등에 관한 많은 연구가 이루어졌다. 1980년 K.N. Han³⁾은 황산과 함께 환원제로서 hydroxylamine hydrochloride를 사용하거나 아황산을 사용함으로써 높은 침출율을 얻을 수 있었고, Hsiao-hong⁴⁾은 염산의 환원성을 이용함으로써 환원제를 사용하지 않고도 높은 망간의 침출율을 보고한 바 있다. 그리고 Kanungo⁵⁾은 염산과 함께 Na_2SO_3 및 pyrite, carbon등을 환원제로 사용함으로써 보다 낮은 50~60°C에서도 충분한 침출율을 얻었다고 한다.

망간의 침출에서는 보고된 대부분의 연구들이 용매로 황산이나 염산을 사용하였고, 질산의 활용은 찾아보기 어려웠다. 그러나 고순도의 망간산화물을 제조할 경우의 용매로는 질산이 더 많은 이점을 가질 수 있다. 왜냐하면 망간의 질산염은 용해도가 높고, 낮은 온도에서 쉽게 분해하고 열분해산물에 질산기가 거의 잔류하지 않는 특성을 가질 수 있다. 그러므로 spray pyrolysis로 고순도의 분체를 제조할 경우에는 이러한 질산염의 특성이 흔히 활용된다.

환원제로 활성탄을 사용한 것도 고순도의 산물을 얻기 위한 선택의 일환이었다. 왜냐하면 기존의 Na_2SO_3 나 hydroxylamine hydrochloride 등은 환원력이 크기 때문에 침출속도를 매우 빠르게는 하지만 질산으로 침출할 경우에는 환원제의 일부인 황이나 염소가 불순물로 남아 고순도의 질산염을 얻기가 어려울 것으로 생각되기 때문이다. 반면에 활성탄의 탄소와 산이 반응하여 생성되는 물질은 망간을 환원시키지만 이때 생성되는 탄소의 산화물들은 기화성이 높기 때문에 불순물로는 남지 않는다. 따라서 본 연구에서는 중저탄소페로망간 제조에서 발생되는 분진으로부터 질산으로 망간을 침출할 때 침출율을 높이기 위한 방법으로 활성탄을 첨가한 경우와 분진에 활성탄을 혼합하고 소성하여 MnO 로 만든 다음 침출한 경우의 침출율을 측정하고 침출메카니즘 등을 고찰하였다.

2. 시료 및 실험방법

본 연구에 사용되어진 시료는 국내 D사 AOD공정의 bag filter에서 채취한 분진이며, 채취된 분진은 건조시키고 균일하게 혼합한 다음 밀봉하여 보관하고 실험에

Table 1. Composition of the dust

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

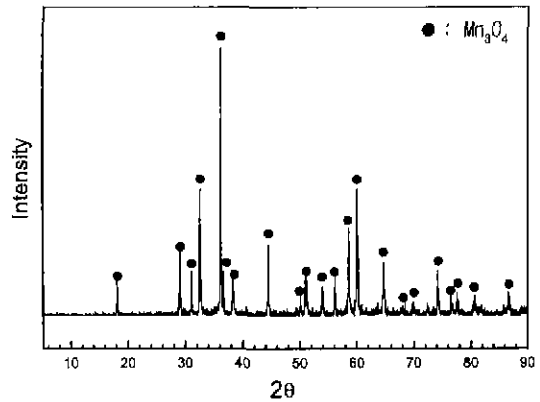


Fig. 1. X-ray diffraction pattern of the dust.

사용하였다.

Table 1은 분진의 성분을 분석한 결과로 분진의 주된 원소는 Mn이지만 소량의 Fe와 미량의 Ca, Mg, K, Si 등도 존재한다. 그러나 분진의 X-선회절도인 Fig. 1로부터 알 수 있는 바와 같이 분진에 함유된 결정체는 대부분 Mn_3O_4 이며, 함유된 Mn은 약 63%이므로 Mn_3O_4 로 계산한다면 약 90%의 순도를 갖는 시료라고 할 수 있다.¹⁾

침출에 사용된 반응조는 water jacket을 부착시킨 2 l용량의 5구 플라스크이며, water bath에 연결하여 $\pm 0.1^\circ C$ 까지의 온도조절이 가능하게 하였다. 실험에서는 반응조에 규정 농도의 용매를 넣고, L35 mm×H15 mm의 입펠러로 교반하면서 온도를 조절하였다. 온도가 일정해지면 시료와 첨가제를 넣고 소정의 시간간격으로 시액을 채취하여 분석하였다.

침출액에 함유된 망간은 Absorptiometric Analysis의 일종인 Formaldoxime method⁶⁾로 분석하였다. 침출율은 첨가한 시료의 함유된 량과 침출액에 함유된 량으로부터 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 70°C에서 7 g/l의 시료를 0.5N의 염산, 황산, 질산으로 침출한 결과이다. 결과에 따르면 초기의 침출속도는 황산이 가장 빠르지만, 시간이 지남에 따라

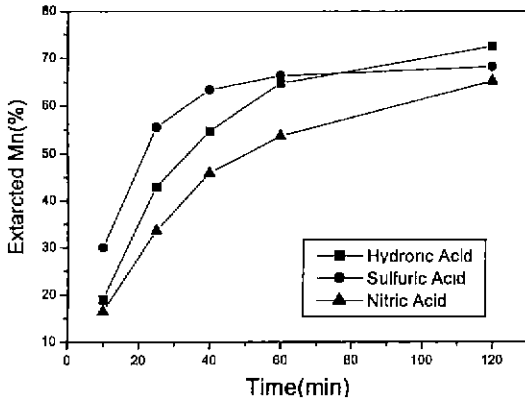


Fig. 2. Percentage of extracted Mn from the dust with different acids. (70°C, dust 7.0 g/l, 0.5 N, 400 rpm)

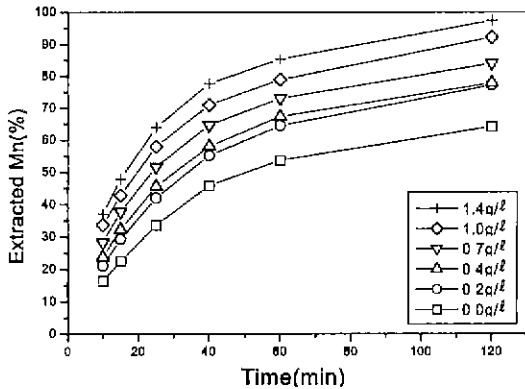


Fig. 3. Influence of the addition amount of reductant on the extraction of Mn from the dust. (70°C, dust 7.0 g/l, 0.5N HNO₃, 400 rpm)

서 침출율은 염산이 가장 높게 된다. 염산의 침출율이 높은 이유는 Hsiachong등⁴⁾이 제안한 식 (1)의 반응이 일어난 결과로 해석된다. 그리고 오랜 시간이 경과하여도 질산이나 황산에 의한 침출은 전보⁴⁾의 결과와 같이 67%를 넘기지 못하므로 높은 침출율을 얻기 위해서는 망간의 환원이 필요함도 알 수 있다.

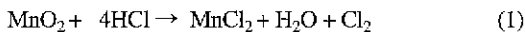
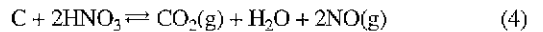
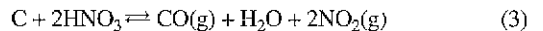


Fig. 3은 70°C의 0.5N HNO₃에 7 g/l의 시료를 넣고 활성탄의 첨가량을 변화시켜 침출한 결과로 활성탄의 첨가량이 증가할수록 침출율이 증가됨을 보인다. 그리고 활성탄이 첨가되면 초기의 침출속도가 매우 높게 나타나게 되며, 시간의 경과에 따라서는 90%이상의 침출율도 얻을 수 있음을 알 수 있다.

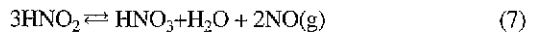
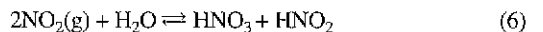
본 실험과 비슷하게 망간산화물의 침출에서 활성탄을 환원제로 사용한 경우는 Ananda 등⁷⁾의 연구가 있다. 이들은 250 μm 이하로 분쇄한 망간산화물을 황산으로 침출할 때에 활성탄을 첨가하여 99%이상의 Mn을 침출할 수 있었으며 이때의 침출을 식 (2)와 같이 표현하였다.



즉, 탄소는 산화되면서 망간을 환원시키고 기체가 되기 때문에 환원시키기도 산물에 남을 가능성은 거의 없다. 질산을 사용한 본 실험에서도 비표면적이 큰 활성탄의 분체를 투입한 수용액에서는 액의 온도가 상승되고, 붉은 기체의 발생이 관찰되었다. 이때 발생하는 붉은 색의 기체는 NO₂로 인정되며, NO₂의 발생은 다음의 식(3)~(5)와 같이 표현되어질 수 있다.



NO₂ gas는 물에 쉽게 용해하여 식 (6)과 같이 질산과 아질산을 형성하며,⁸⁾ 아질산은 교반에 의해서도 쉽게 분해되어 식 (7)식과 같이 NO 기체를 발생시킨다.⁹⁾ 이때 발생된 NO는 식 (5)와 같이 산소에 의해 쉽게 산화되어 NO₂가 될 수 있고 다시 (6)식과 같은 반응을 하게 될 것으로 예상된다.



따라서 활성탄을 질산에 투입하면 CO, NO₂ 및 HNO₂와 NO 등의 환원력이 큰 분자들이 생성되므로 망간을 환원시키기 때문에 MnO₂가 생성되지 않고 용해되는 것으로 볼 수 있다.

Table 2^{10,11)}는 Mn₃O₄를 질산으로 침출할 때에 CO, NO, HNO₂ 등에 의해 일어날 수 있는 반응들의 표준 자유에너지를 조사한 표이다. 표에서 알 수 있듯이 CO,

Table 2. Reducing of CO, NO₂, HNO₂, NO in extraction of Mn by nitric acid and gibbs free-energy (1 atm, 25°C)

No	Chemical equation	ΔG° (KJ/mole)
1	Mn ₃ O ₄ +CO+6HNO ₃ ⇌3Mn(NO ₃) ₂ +3H ₂ O+CO ₂	-371.1
2	Mn ₃ O ₄ +2NO ₂ +4HNO ₃ ⇌3Mn(NO ₃) ₂ +2H ₂ O	-201.9
3	Mn ₃ O ₄ +HNO ₂ +5HNO ₃ ⇌3Mn(NO ₃) ₂ +3H ₂ O	-174.5
4	Mn ₃ O ₄ +NO⇌3MnO+NO ₂	159.2

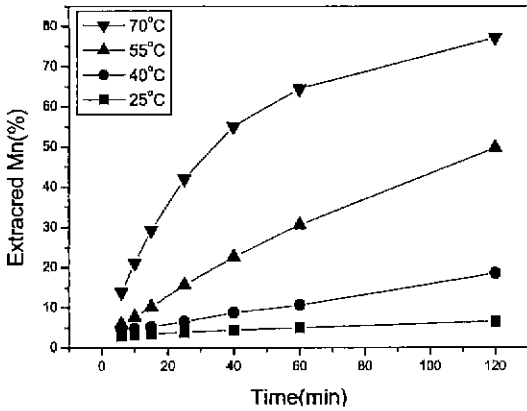


Fig. 4. Influences of the temperature on the extraction of Mn from the dust. (Dust 7.0 g/l, 0.5N HNO₃, activated charcoal 0.2 g/l)

NO₂, HNO₂ 등이 참여한 No. 1~3의 반응은 자유에너지가 음의 값을 가지므로 망간의 질산염이 형성될 수 있다. 그리고 NO는 No. 4의 식에서 보이는 바와 같이 Mn₃O₄를 환원시키지는 못하지만 NO₂로 산화되면 환원력을 발휘하게 되므로, 전체적으로는 활성탄의 첨가로 생성되는 CO, NO₂ 및 HNO₂와 NO 등이 모두 Mn₃O₄의 망간을 환원시키는 환원력을 가진다. 따라서 질산수용액에 활성탄을 첨가하면 Mn₃O₄는 환원되어 침출되므로 활성탄은 환원제로 사용되어질 수 있다고 하겠다.

Fig. 4는 0.5N HNO₃에 7 g/l의 시료와 0.2 g/l의 활성탄을 투입하고 온도에 따라 침출한 결과이다. 온도가

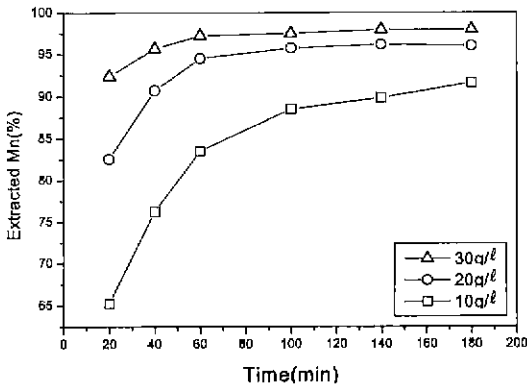


Fig. 5. Influence of the addition amount of the carbon on the extraction of Mn from the dust. (60°C, dust 100 g/l, 6.0N HNO₃, 400 rpm)

높을수록 침출속도가 빠르며, 70°C에서는 120분에 77.15%가 침출되므로서 활성탄을 투입하지 않았을 때 보다 10%이상의 향상된 침출율을 보인다.

Fig. 5는 60°C의 6.0N HNO₃에 100 g/l의 시료를 첨가하고 활성탄의 첨가량을 10, 20, 30 g/l로 변화시켜 침출한 결과이다. 60°C에서 침출을 한 이유는 Fig. 4의 결과로부터 70°C 이상에서의 침출이 바람직하지만 활성탄을 투입하면 용액의 온도가 높아져 질산용액의 끓는점 이상이 되기 때문에 끓는점 이하의 온도로 낮추어 실험하기 위함이었다. 60°C의 용액에 10 g/l의 활성탄을 투입하면 5분후의 온도가 64°C에 이르며, 20 g/l과 30 g/l의 경우에는 3분에 66.3, 68.6°C까지의 온도변화를 보이게 된다.

침출된 결과를 보면 20 g/l과 30 g/l의 첨가에서는 40분과 20분에 90%이상의 침출율을 나타내고, 10 g/l에서는 180분이 경과되어서야 90%이상의 침출율을 나타낸다. 따라서 60°C, 6.0N HNO₃에서 100 g/l의 시료로부터 90%이상의 침출율을 얻기 위한 활성탄의 첨가량은 침출시간이 1시간 이내라면 20 g/l 이지만 3시간 이내라면 10 g/l 정도로 판단되어 진다.

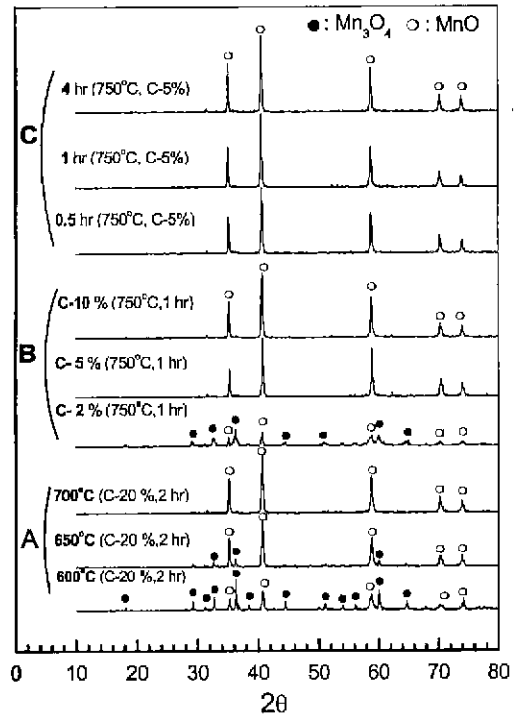


Fig. 6. X-Ray diffraction patterns of the dust roasted in various reducing condition.

Fig. 6 은 시료와 활성탄을 혼합하고 배소하여 MnO로 환원시킬 때에 시간과 온도와 활성탄의 첨가량에 따른 XRD의 결과이다. 먼저 분진과 함께 당량의 5배가 넘는 활성탄을 첨가하고 밀봉하여 일정 온도에서 2시간 배소한 결과(A)를 보면 650°C까지는 Mn_3O_4 가 잔류하는 것으로 나타나지만 700°C이상에서는 MnO의 피크만을 볼 수 있다. 그리고 750°C, 1시간의 배소에서 활성탄의 첨가량을 변화시켜 배소한 (B)의 결과를 보면 2%까지는 Mn_3O_4 가 잔류하지만 5%이상에서는 모두 MnO로 환원되었음을 알 수 있다.

또한 5%의 활성탄을 첨가하고 750°C에서 배소한 실험 (C)의 결과를 보면 30분이상의 배소시간에 모든 Mn_3O_4 가 MnO로 환원됨을 알 수 있다.

그러므로 분진시료에 중량비로 5%의 활성탄을 첨가하여 750°C에서 30분간 배소한 시료는 Mn_3O_4 의 갈색¹²⁾이 없어지고 MnO의 녹색¹³⁾만을 볼 수 있었다. 그리고 150 g/l의 환원된 시료는 6N HNO₃로 상온에서 30분에 99.7%의 침출율을 보였다.

4. 결 론

중저탄소폐로망간을 제조하기 위한 AOD공정의 bag filter에 포집된 분진으로부터 질산으로 망간을 침출할 때에 침출율을 높이기 위한 활성탄의 사용 결과는 다음과 같다.

1. 분진의 질산에 의한 망간의 침출에서 활성탄의 환원효과는 활성탄과 질산의 반응으로 생성된 CO와 NO₂ 등에 의한 것으로 인정된다.
2. 분진으로부터 Mn의 침출속도는 온도와 활성탄의 첨가량에 따라 증가한다. 60°C, 6.0N HNO₃에서 100 g/l의 시료로부터 3시간이내에 90%이상의 침출율을 얻을 수 있는 활성탄의 첨가량은 약 10 g/l이다
3. 750°C에서 30분의 배소로 분진의 모든 Mn을 MnO로 환원시키기 위한 활성탄의 첨가량은 분진량의 약 5%이고, 150 g/l의 환원시킨 시료는 상온에서 6N HNO₃로 30분에 99.7%의 침출율을 보인다.

후 기

본 연구는 2000년도 삼척대학교의 학술연구비로 수행되었으며 이에 감사드립니다

참고문헌

1. 申康浩, 宋泳俊, 玄鍾泳, 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 The Korean Inst. of Resources Recycling v. 8. n. 3, 10-12 (1999)
2. 李桂承, 韓基天, 宋泳俊, 申康浩, 趙東星 : “窒酸에 의한 中低炭素페로망간製造粉塵에 含有된 망간의 浸出” J. of The Korean Inst. of Resources Recycling v. 9. n. 1, 11-17 (2000).
3. K.N. Han and D.W. Fuerstenau : “Extraction Behavior of Metal Elements from Deep-Sea Manganese Nodules in Reducing Media” Marine Mining. v. 2. n.3, 155-169 (1980).
4. Chen Hsiaohong, Fu Chongyue and Zheng Di-ji “Reduction leaching of manganese nodules by nickel matte in hydrochloric acid solution” Hydrometallurgy, 28, 269-275 (1992).
5. S.B. KANUNGO and P.K. JENA : “Reduction Leaching of Manganese Nodules of Indian Ocean Origin in Dilute Hydrochloric Acid” Hydrometallurgy, 21, 41-58 (1988).
6. 김남천·이진하 공저 : “上水試驗方法” 동화기술, 296-297 (1993).
7. S. Ananda, S.C Das, R.P Das and P.K. Jena : “Leaching of Manganese Nodules at Elevated Temperature and Pressure in the Presence of Oxygen” Hydrometallurgy, 20, 155-168 (1988).
8. Thomas K. Sherwood & Robert L. Pigford : “ABSORPTION AND EXTRACTION” McGRAW-HILL BOOK COMPANY INC, 369-371 (1952).
9. D. Thomas and J. Vanderschuren : “Modeling of NOx Absorption into Nitric Acid Solution Containing Hydrogen Peroxide” Ind. Eng. Chem. Res. 36, 3315-3322 (1997).
10. 廉熙澤 · 金壽植 “一般金屬製鍊” 文運堂, 22-27 (1993).
11. David R. Lide : “CRC Handbook of Chemistry and Physics” CRC Press, 5-35,40,62 (1990).
12. “Dictionary of Inorganic Compounds” CHAPMAN & HALL, 3586 (1992).
13. ibid 12, 3573 (1992).



李 桂 承

- 1996년 인하대학교 자원공학과 공학사
- 1998년 인하대학교 자원공학과 공학 석사
- 현재 인하대학교 자원공학과 공학박사 과정



金 亨 錫

- 1991년 인하대학교 자원공학과 학사
- 1993년 인하대학교 자원공학과 석사
- 1999년 인하대학교 자원공학과 박사
- 현재 자원연구소 Post Doc.

宋 泳 俊

- 1986년 인하대학교 자원공학과 공학사
- 1988년 인하대학교 자원공학과 공학 석사
- 1997년 인하대학교 자원공학과 공학 박사
- 현재 일본 자원환경기술종합연구소 소재자원부



申 康 浩

- 1981년 인하대학교 자원공학과 공학사
- 1983년 인하대학교 자원공학과 공학 석사
- 1999년 인하대학교 자원공학과 공학 박사
- 현재 삼척대학교 자원공학과 부교수



金 胤 彩

- 1976년 전남대학교 금속공학과 학사
- 1981년 와세다대학 금속공학과 석사
- 1987년 와세다대학 금속공학과 박사
- 1996년 동부기술원 신소재팀 책임연구원
- 현재 삼척대학교 금속공학과 조교수



趙 東 星

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