

망간단괴 용융환원 폐슬래그의 재활용 방안

*박형규 · 남철우 · 김성돈

한국지질자원연구원

Survey on the Recycling of Waste Slag Generated by Smelting Reduction of Deep-Sea Manganese Nodules

*Hyungkyu Park, Chulwoo Nam and Sungdon Kim

Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources

요 약

심해저 망간단괴를 용융환원 제련시 발생된 슬래그에 규사와 cokes를 일정량 배합하여 아크로에서 재용융하여 Fe-Si-Mn 합금철을 제조하는 과정에서 발생하는 2차 슬래그는 아직 특정 용도가 개발되지 않은 폐슬래그로 취급되는데, 이 폐슬래그의 재활용 방안에 대하여 요업 원료로의 활용가능성과 건설재료로의 활용가능성을 검토하였다. 망간단괴 폐슬래그를 포틀랜드시멘트, 캐스타블 내화물과 같은 요업원료로 사용하는 것은 조성 차이가 많아서 직접적인 활용이 곤란하고, 다른 활용방법으로서 폐슬래그를 도로 노반재나 성토제 및 복토제 등과 같은 건설재료로 활용하는 것이 무난하다고 판단된다. 도로 건설재료로 사용시 혹시 있을지도 모를 토양 오염에 대비하여 유해물질들에 대한 용출시험을 KS 기준에 따라 수행한 결과 폐슬래그의 무해성을 확인할 수 있었다. 따라서, 망간단괴 폐슬래그를 도로 성토제나 노반재와 같은 건설재료로 활용하는 방안을 제안코자 한다.

주제어 : 망간단괴, 폐슬래그, 재활용, 도로노반재, 유해성시험

Abstract

Slags generated in the smelting reduction of deep sea manganese nodule could be utilized as an additional materials for making Fe-Si-Mn alloys by mixing with cokes and re-smelting at an arc furnace. In this re-melting process slag is also generated, and the secondary slag is treated as waste. In this survey, recycling of the waste slag of Mn nodule was studied. It is tried to utilize the waste slag as ceramic materials or construction materials. However, it is difficult to use the waste slag directly as an additional material to ceramics such as portland cement or castable refractory material due to the much difference of chemical compositions. As an alteration road constructing material is considered, and toxicity on the soil of the waste slag was tested according to Korean Standard for testing permissible amount of toxic substances. The test result was satisfied with the requirements on the standard. So, it should be suggested that the waste slag of the Mn nodule could be utilized as constructing materials such as road filler or base materials.

Key words : Mn nodule, waste slag, recycling, road constructing materials, test for toxicity

· Received : June 17, 2014 · Revised : July 8, 2014 · Accepted : July 24, 2014

*Corresponding Author : Hyungkyu Park (E-mail : parkhk@kigam.re.kr)

Mineral Resources Research Division, Korea Institute of Geoscience & Mineral Resources, 124 Gwahang-no, Yuseong-gu, Daejeon, 305-350 Korea

Tel : +82-42-868-3610 / Fax : +82-42-868-9727

©The Korean Institute of Resources Recycling. All rights reserved. This is an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/>), which permits unrestricted non-commercial use, distribution and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

Table 1. Chemical composition of manganese nodule sample (unit: wt%)

Comp.	Fe	Mn	Cu	Ni	Co	Mg	Ca	Al	Ti	Zn
Content	6.03	23.36	0.75	0.92	0.14	1.51	1.77	2.72	0.36	0.11
Comp.	P	Mo	K	Na	Si	S	Sr (ppm)	V (ppm)	Zr (ppm)	Pb (ppm)
Content	0.17	0.048	1.29	2.19	16.3	0.05	420	328	270	376

Table 2. Composition of Mn nodule slag generated by smelting reduction process

Comp.	SiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	Cu	Ni	Co	Mo
wt%	29.20	41.50	1.30	9.62	4.21	5.40	0.98	3.27	0.19	0.051	0.059	0.021	0.006

1. 서 론

심해저 망간단괴(manganese nodules: Mn 團塊)의 제련은 그 처리방법에 따라 용융-침출법, 배소-침출법, 직접침출법 등이 있는데, 1990년대에 들면서 환경오염 문제가 제련공정을 결정하는 큰 변수가 됨에 따라 제련 잔사의 처리 및 재활용이 용이하고 무기 시약 등의 화학약품 사용이 상대적으로 적은 용융-습식제련법이 망간단괴의 유망공정으로 대두되고 있다. 우리나라도 한국지질자원연구원에서 1997년부터 망간단괴 제련연구를 시작하여 1999년까지 지금까지 알려진 5가지 유망제련 방법들의 비교실험과 외국의 연구결과를 토대로 산학연의 관련 전문가로 구성된 심해저광물자원 제련기술 전문위원회에서 용융-습식제련법을 적합한 공정으로 선정하여 현재 연구 수행 중에 있다¹⁾.

용융-습식제련법은 공정이 건식처리와 습식처리 2단계로 나누어진다. 1단계에서는 환원용융 제련방법으로 파쇄, 건조 등의 전처리공정을 거친 후 코크스를 환원제로 첨가하여 용융환원(熔融還元)법에 의하여 망간단괴 중의 니켈, 구리, 코발트 그리고 상당량의 철을 금속합금상 형태로 추출하고, 망간, 알루미늄, 실리카 그리고 일부 철 등은 산화물의 형태로 슬래그 상으로 분리한다. 이 때 발생하는 약 35% 이상의 망간을 함유하는 슬래그는 제련부산물로서 실리콘망간 합금철 제조 원료로 사용하는데, 여기서 다시 슬래그가 발생하게 되며 이 2차로 발생한 Mn슬래그는 폐슬래그로 취급되고 있다. 망간단괴 용융환원시에 Ni-Cd 폐전지와 같은 폐자원을 함께 용융시켜 금속계 폐자원을 재활용하는 연구는 보고되고 있으나²⁾, 용융환원시 발생하는 폐슬래그의 재활용에 대한 연구발표는 아직 보고되지 않고 있는 실정이다. 본 고에서는 이 망간단괴 폐슬래그의 재활용 용도를 검토하여 활용방안을 제안하고자 한다.

2. Mn 용융환원 슬래그 시료 및 성분분석

2.1. Mn 용융환원 슬래그 시료 및 성분분석

단광 제조에 사용한 망간단괴 시료는 한국지질자원연구원에서 용융환원 실험용으로 사용한 시료로서, 태평양 클라리온-클리퍼톤 해역(C-C Zone)의 심해저(수심 4,500 ~ 5,000 m)에서 채취한 것이다. 이 망간단괴를 jaw crusher로 파쇄한 다음 com crusher 및 roll crusher를 이용하여 2 mm 이하로 건식 분쇄하였으며, 분상 시료를 코크스와 배합하고 토련기를 이용한 압출식 단광기(pug mill)와 드럼형 몰드를 장착한 단광기(briquette machine)를 사용해서 일정 형상으로 제조하여 아크로에서 용융환원 원료로 사용하였다. 코크스는 포항제철에서 제조한 제철용 코크스를 사용하였으며 고정탄소 함량이 89% 이었고, 망간단괴에 점토질 성분이 다량 함유되어 있어서 점결제는 따로 사용하지 않았다. 망간단괴 시료의 대표적인 화학조성을 Table 1에 나타내었다.

망간단괴를 아크로에서 용융환원하여 Cu, Ni, Co, Fe를 합금상으로 회수하고 발생된 슬래그의 조성은 평균적으로 다음 Table 2와 같고, 분쇄한 시료 형상은 Fig. 1과 같다.

2.2. Fe-Si-Mn 제조후 발생한 2차 슬래그

전술한 Mn 용융환원 슬래그 시료 성분 분석결과에서 볼 수 있듯이 슬래그 중에는 Mn 성분이 제일 많이 함유되어 있고 다음으로 Si 성분이 많아서, 이 슬래그를 아크로에서 재용융하여 페로실리콘망간(Fe-Si-Mn) 합금철을 만드는 원료로 활용하고자 하였다. 이 2차 발생 슬래그의 주요 성분은 Mn 용융환원 슬래그로부터 Fe-Si-Mn 합금철을 만들 때 원료 배합에 따라 조금씩 차이가 있지만, 일반적으로 CaO 20-35%, Al₂O₃ 10-25%, SiO₂ 38-44%, MgO 5-15%, MnO 6-12% 정도



Fig. 1. Crushed Mn nodule slag sample generated by smelting reduction process.

인 것으로 알려져 있다³⁾.

본 연구에서는 동부메탈 동해공장에서 Fe-Si-Mn 합금철 제조 시에 Mn 슬래그에 규사와 cokes를 일정량 배합하여 아크로에서 재용융하였는데 이때 발생된 망간단괴 2차 슬래그의 조성 분석 결과를 Table 3에 요약 기술하였다. 표에서 보듯이 1차 용융환원슬래그에 비해서 Mn 성분이 많이 줄었고, Cu, Ni, Co, Mo 와 같은 금속성분도 많이 줄었으며, SiO₂, Al₂O₃ 는 상대적으로 증가한 것을 볼 수 있다. Table 3의 분석 결과가 전술한 바와 같은 Fe-Si-Mn 제조 후 발생하는 2차 슬래그의 일반적 조성치와 유사한 조성을 나타내고 있음을 알 수 있다. 이 2차로 발생된 Mn 슬래그는 폐슬래그로 취급되며, 현재까지 별다른 용도개발이 되어 있지 않아서 본 연구에서는 주로 이 폐슬래그의 재활용 방안을 검토하였다.

3. Mn 용융환원 폐슬래그의 요업 원료로의 활용 검토

무기계 폐자원을 가장 많이 활용할 수 있는 요업 원료로는 시멘트 제조 원료를 첫 번째로 고려할 수 있고, 실제로 제강 슬래그나 석탄회 등이 시멘트 원료로 재활용되고 있다. 이런 맥락에서 망간단괴 용융환원 슬래그로부터 Fe-Si-Mn 합금철을 제조한 후 발생된 폐슬래그

의 활용방안으로서 첫 번째로 시멘트 원료로의 활용 가능성을 검토하였다.

시멘트 종류 중에서 가장 널리 사용되는 것은 포틀랜드시멘트이다. 포틀랜드시멘트의 일반적인 화학성분은 CaO 60 - 67%, SiO₂ 17 - 25%, Al₂O₃ 3 - 8%, Fe₂O₃ 0.5 - 6%, MgO 0.1 - 4.0%, NaO(+K₂O) 0.2 - 1.3%, SO₃ 1 - 5%의 범위를 갖고 있으며, 알라이트, 벨라이트, 알루미네이트상, 페라이트상의 클링커 광물로 이루어져 있고, 미량 성분으로 알칼리 설페이트(NaSO₄, K₂SO₄), 유리석회 등 몇 개의 다른 상이 있다⁴⁾.

망간단괴 폐슬래그 성분을 포틀랜드시멘트 성분과 비교해보면 CaO가 약 45% 부족하고, SiO₂가 20% 정도 많으며, Al₂O₃가 7% 정도 많고, MgO 및 MnO가 10% 정도 많다. 참고로 철강산업에서 발생하는 고로슬래그의 경우 CaO 38%, SiO₂ 30%, Al₂O₃ 15%, MgO 11%, Fe₂O₃ 0.3% NaO(+K₂O) 0.2 - 1.3%, SO₃ 1 - 5%의 범위여서 여기에서 CaO 성분 보충제로서 석회석을 추가하면 일반 시멘트 성분과 유사한 조성비를 갖지만, 망간단괴 폐슬래그의 경우에는 어느 한 성분을 조절하여 일반시멘트 조성을 맞추기가 어렵다는 것을 알 수 있다. 따라서, 망간단괴 폐슬래그를 시멘트 원료로 바로 사용할 수는 없고, 필요할 경우 시멘트에 규사 첨가 보조제 등으로서 일부를 제한적으로 배합 사용할 수는 있을 것으로 판단된다.

요업원료로서 두 번째로 내화물 원료로의 활용가능성을 검토하였다. 내화물은 SiO₂가 주성분인 산성내화물, MgO가 주성분인 염기성 내화물과 Al₂O₃가 주성분인 중성계 내화물로 분류할 수 있는데, 폐슬래그의 경우에는 조성 중에서 어느 특정 성분이 60% 이상의 주성분으로 존재하고 있지 않으므로 폐슬래그 자체만으로 내화물 원료로 사용하기는 곤란하다. 따라서 내화물 중에서 외부 구조용 부정형 내화물로 사용되는 캐스타블내화물 원료로 사용가능성을 검토하였다.

캐스타블내화물은 내화성 골체를 적절한 입도로 구성하고 알루미나시멘트를 결합제로 사용하여 혼련 제조한 분말상의 내화물로서 적당량의 첨가수분에 의하여 수화 반응으로 강도가 나타나는 내화 콘크리트의 일종이다. 캐스타블은 주성분이 Al₂O₃인 알루미나질 캐스타블과

Table 3. Composition of the secondary slag of Mn modules generated at the re-smelting step

Comp.	SiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	Cu	Ni	Co	Mo
%	44.0	10.8	0.2	13.2	14.4	11.4	0.91	3.31	<0.01	0.005	<0.004	0.008	<0.004

알루미나 외에 SiO_2 가 45-60% 정도인 점토질 캐스타블 및 MgO 가 85% 이상인 마그네시아질 캐스타블로 크게 나누는데 Al_2O_3 나 MgO 함량이 높은 것일수록 고온 용으로 사용된다.

망간단괴 폐슬래그의 경우에는 전술한 조성 표에서 볼 수 있듯이 Al_2O_3 가 13% 밖에 안 되고, MgO 함량도 11% 밖에 안 되기 때문에 알루미나질이나 마그네시아질 캐스타블로 활용하기 어렵고, 점토질 내화물로는 활용가능하다고 사료된다. 그러나 이 경우에도 폐슬래그 단독으로는 캐스타블 원료로 바로 재활용하기가 어렵다. 내화점토질 캐스타블은 사용온도 1400°C 용으로는 Al_2O_3 34 - 40%, SiO_2 46 - 54% 정도이고, 사용온도 1100°C 용으로는 Al_2O_3 22 - 30%, SiO_2 56 - 64% 정도이다. 따라서 폐슬래그에 Al_2O_3 첨가제로 고품토를 첨가하고 SiO_2 첨가제로 규사 등을 첨가 배합하면 점토질 캐스타블 원료로는 활용 가능할 것으로 판단된다. 그러나 이 경우에는 고품토나 규사를 구입하는 원료비 외에 혼련, 배합에 필요한 장비와 공정비용이 소요되는 부담이 따름을 감안하여야 하고, 폐슬래그 재활용 캐스타블을 안정적으로 공급할 수 있는 수요처가 확보되어야 하는 부담이 따를 것으로 사료된다.

4. 폐슬래그의 건설재료로의 활용가능성 검토

건설현장에서 발생되는 흙이나 폐콘크리트 등과 같이 특정 활용 용도가 정해지지 않은 무기계 폐자원을 가장 쉽게 활용할 수 있는 곳으로는 도로나 건설 후 토양 성토재, 복토재 또는 도로 노반재 원료 등으로 사용하는 것이다.

도로 포장의 구성은 일반적으로 Fig. 2와 같은데, 노반(路盤, base)은 도로 표층에서 분산된 하중을 다시 노반에서 분산하여 노상(路床)으로 전한다. 이 노반은 모세관 현상에 의한 지하수의 상승을 막고 부동 침하의

도로 표층 (아스팔트 또는 콘크리트)	
기준층 (아스팔트 또는 콘크리트판)	: 15-20 cm
상층 노반	: 20-40 cm
하층 노반	: 15-40 cm
노상	: 약 100 cm

Fig. 2. A schematical cross-section of asphalt or concrete road.

방지와 노상토의 상승을 막는 역할을 한다. 노반 재료로는 부순 돌, 자갈, 오니, 모래, 시멘트, 석회, 아스팔트 등을 배합하여 사용한다.

그런데, 노반재나 토양 성토재로 활용하는 경우에는 혹시 있을지도 모를 토양 오염에 대비하여 유해물질에 대한 용출시험을 거쳐야 하고, 시험 방법은 KS 규격으로 정하고 있다⁵⁾. 따라서, 폐슬래그를 성토재나 노반재로 활용코자 하는 경우에는 먼저 토양 안정성에 대한 용출시험을 수행하여 폐슬래그의 토양 안정성을 확인하는 것이 필요하다.

이 외 콘크리트 유사품으로 만들어 해양 구조물로 활용하거나, 日本中國電力과 廣島大學에서 발표한⁶⁾ 석탄재를 돌맹이 모양으로 가공하여 하천 바다 오니층에 뿌려서 생물의 서식환경을 개선하는 용도와 같은 것도 생각해 볼 수 있는데, 이 방법 또한 폐슬래그의 용출시험을 거친 후 무해성을 확인한 다음에 고려해 볼 방안들로 사료된다.

5. 망간단괴 폐슬래그의 용출시험 결과

망간단괴 폐슬래그를 노반재나 토양 성토재로 활용하는 경우에 혹시 있을지도 모를 토양 오염에 대비하여 폐슬래그 시료에 대하여 유해물질 용출시험을 수행하였다. KS 폐기물공정시험기준 E-06002에 따라서 한국화학융합시험연구원에서 시험하였으며⁷⁾, 폐슬래그 시료 100 gr 이상을 염산용액에 녹여서 용출시험용 시료용액을 제조하여 대상 물질들을 분석하였다. 용출시험시 KS 시험규격에서 허용하는 유해물질 기준치와 시험결과를 Table 4에 비교하여 나타내었다. 표에서 보듯이 망간단괴 슬래그 용출시험 결과는 허용치를 모두 만족하였다. 중금속 성분으로 Pb 0.19, Cu 0.010 mg/L 이 검출되었고, 기름 성분이 0.1% 이하 검출되었지만 이들 모두 허용기준치보다 훨씬 작은 양이었다. 이 외 다른 유해성분들은 검출되지 않았다. 따라서, 망간단괴 폐슬래그를 노반재나 토양 성토재로 활용 가능한 것으로 판단된다.

6. 결 론

망간단괴를 용융환원시 발생된 슬래그를 재활용하고자 Mn 슬래그에 규사와 cokes를 일정량 배합하여 아크로에서 재용융하여 Fe-Si-Mn 합금을 시험 제조하였으며 Mn 용융환원 슬래그를 Fe-Mn-Si 합금철 제조시 보조 원료로 사용 가능함을 확인할 수 있었다. 이 과정

Table 4. Permissible amount of toxic substances of a specified waste in KS E-06002, and the test result of the wasted Mn slag sample

No.	Toxic Substance	KS Limit (mg/L)	Unit	Test Result
1	CN	1	mg/L	ND*
2	Cr ⁺⁶	1.5	mg/L	ND
3	Cu	3	mg/L	0.010
4	Cd	0.3	mg/L	ND
5	Pb	3	mg/L	0.19
6	As	1.5	mg/L	ND
7	Hg	0.005	mg/L	ND
8	Organic Phosphorous Compound	1	mg/L	ND
9	Poly-Chlorinated B Phenyl (PCBs)	Liquid Phase: 2, Others: 0.003	mg/L	ND
10	Tetra-Chloro Ethylene	0.1	mg/L	ND
11	Tri-Chloro Ethylene	0.3	mg/L	ND
12	Oils	5 %	%	<0.1
13	Organic Halogen Compounds (29 items: Di-Chloro Methane, Chloro Benzenes, Chloro Phenols etc.)	5 %	mg/kg	ND

*ND: Not Detected

에서 발생된 2차 슬래그는 특정 용도가 아직 개발되지 않은 폐슬래그로 취급되는데, 본 고에서는 이 폐슬래그의 활용방안에 대하여 오염 원료로의 활용가능성과 건설재료로의 활용가능성을 검토하였다.

망간단괴 폐슬래그의 활용 방안으로서 먼저 시멘트 또는 캐스타블내화물과 같은 요업원료로의 활용을 검토한 결과 폐슬래그의 조성이 시멘트 원료로 사용하기에는 조성이 너무 차이가 나서 활용이 어렵고, 점토질 캐스타블 원료로는 활용할 수도 있겠지만 이 경우에도 고령토와 규사 등 다른 원료를 첨가 배합해야 하고 수요처가 확보되어야 한다는 부담 때문에 활용이 곤란하다고 사료된다.

다른 활용방법으로서 폐슬래그를 도로 노반재나 성토재 및 복토재 등과 같은 건설재료로 활용하는 것이 가장 무난하다고 판단되는데, 이를 위하여 혹시 있을지도 모를 토양 오염에 대비하여 유해물질들에 대한 용출시험을 수행한 결과 폐슬래그의 무해성을 확인할 수 있었다. 따라서, 망간단괴 폐슬래그를 도로 노반재나 성토재 및 복토재 등과 같은 건설재료로 활용하는 방안을 제안코자 한다.

감사의 글

본 연구는 해양수산부 해양수산연구개발사업의 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

References

1. Chulwoo Nam et al., 2014 : “2013 Development of Smelting Technology for Deep-Sea Mineral Resources”, R&D Report, Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources
2. Kyung-Ho Park et al., 2005 : “Treatment of Metal Wastes with Manganese Nodules”, Journal of the Korean Institute of Resources Recycling, 14(4), pp.17-21
3. Sverre E. Olsen, Merete Tangstad and Tor Lindstad, 2007 : “Production of Manganese Ferroalloy”, SINTEF and Tapir Academic Press, Trondheim, Norway, p.189
4. P. Kumar Mehta and P. J. M. Monteiro, 1993 : "Concrete", 2nd. Ed., Prentice-Hall Inc. New York, pp.180-185
5. Korean Standard, 2014, *KS ES-06002*
6. The Monthly Magazine for Ceramics, “News in Brief”, 2007, June, p.143
7. Jeongwon Lee, 2014 : “Test Report No. TAD-002579”, Korea Testing & Research Institute

