J. of the Korean Oil Chemists' Soc.,
Vol. 28, No. 2. June, 2011. 135~139


# $Mn_3O_4$ 분진으로부터 고순도 훼로망간 제조에 관한 연구

김윤채 · 송영준 · 박영구†

강원대학교 삼척캠퍼스 재료금속공학과, 환경공학과
(2011년 3월 24일 접수 ; 2011년 4월 14일 채택)

# A Study on Making of High-Purity Ferro-manganese from $Mn_3O_4$ Waste Dust

Youn-Che Kim · Young-Jun Song · Young-Koo Park†

*Departments of Materials and Metallurgical Engineering and of Environmental Engineering, Kangwon National University, Samcheok 245-711, Korea*
*(Received March 24, 2011 ; Accepted April 14, 2011)*

**Abstract** : In order to make high-purity ferro-manganese from $Mn_3O_4$ waste dust, the application of aluminothermite process to the reduction of the waste dust was investigated. The mixture from $Mn_3O_4$ dust as metallic source and Al metal powder as the reductant ignited, and reduced with an extremely intense exothermic reaction. The rapid propagation of the aluminothermite reaction occurred spontaneously and stably by ignition of the mixture. The Manganese having some alloy elements emerged as liquids due to the high temperatures reached up to about 2,500°C and separated from the liquid by their differences of specific gravity.

The result of thermite reaction showed the fact that can be obtained high purity ferro-manganese which have over about 90% of manganese content and lower impurities such as C, P, S than those of KS D3712 specification. The recovery of manganese from $Mn_3O_4$ dust was lower level of about 65% than about 75% from manganese ore by electric furnace process, that is due to spatter loss because of its extremely intense thermite reaction. But it will be improved by the process designed to provide CaO as the cooler or to use the Al metal powder having larger particle size distribution.

*Keywords : $Mn_3O_4$ waste dust, Ferro-manganese, Thermite process, Reductant, Electric furnace process*

## 1. 서 론

합금철의 일종인 훼로망간을 제조하는 공정 중에서 분진형태로 다량 발생한 망간 산화물은 $Mn_3O_4$가 약 90%이고 기타 Al, Mg, Ca, Fe 성분 등이 산화물 형태로 존재하는 고순도의 분진이다. 이의 재활용에 관한 연구가 이전부터 행하여져 왔으나[1-3], 그 용도는 망간 산화물의 순도를 향상시켜 자성재료용 원료분말로 이용되거나 혹은 입도를 조정하여 도료, 타일, 도

†주저자 (E-mail : ygpark@kangwon.ac.kr)

자기 등의 안료용으로 일부가 이용되고 있으나, 그 대부분은 10~30 mm 크기로 괴상화하여 망간 광석과 함께 전기로에 재투입하여 Mn 원료 소스로 사용되고 있는 것이 현황이다.

한편 훼로망간은 철강산업에서 탈산제 혹은 합금 원소로 알루미늄, 훼로실리콘, 실리콘망간 등과 더불어 널리 사용되는 합금철의 일종으로 특히 훼로망간은 탈산 역할 외에 탈황 효과도 크기 때문에 가장 널리 이용되고 있다. 그러나 훼로망간에는 합금원소, 탈산 및 탈황 효과가 큰 Mn 주성분 외에 철강 재료의 특성에 악영향을 미치는 C, S, P 등의 불순물 성분도 상당량 함유되어 있으므로 KS규격으로 이들을 규제하여 그 품질을 보증하고 있다[4]. 이들 불순물 중 특히 C 성분은 제품특성에 미치는 영향이 크기 때문에 그 함유량에 따라 고탄소(7.5% 이하), 중탄소(2.0%이하), 저탄소(1.0%이하) 훼로망간으로 구분, 관리하고 있으며 그 유입원은 전기로 조업(고탄소 훼로망간)시의 탄소 전극과 Coke로 알려져 있다[5]. 훼로망간 중의 불순물을 정련하는 방법은 일반 제강법과 동일하게 전기로에서 생산된 고탄소 훼로망간을 전로에서 산화 정련하여 중탄소 훼로망간 혹은 저탄소 훼로망간을 제조한다[6].

근년 철강재료 및 그 부품도 사용조건이 가혹하여지고 있어, 고급강, 특수강 및 스테인리스 등의 수요 확대와 더불어 그 특성 향상을 위해 불순물이 적은 고순도 훼로망간 수요가 확대되고 있으나, 고가일 뿐만 아니라 환경적으로 공해발생이 많은 금속망간(전해망간)이 전량 수입 사용되고 있는 현황이다[7].

따라서 본 연구에서는 훼로망간 제조공정 중에 부산물로 다량 발생하는 $Mn_3O_4$ 분진 즉 철강재료 특성에 악영향을 미치는 C, P, S 불순물이 극히 낮은 망간 산화물 분진을 환원하는 방법으로 고순도의 훼로망간을 제조하는 것을 검토하였다. 이는 망간 산화물의 자원재활용과 전해망간의 수입대체를 기대할 수 있을 뿐만 아니라 전해망간 제조에 따른 공해발생을 억제할 수 있다는 측면에서 그 의미가 크다고 할 수 있다. $Mn_3O_4$ 분진의 환원은 여러 방법이 고려될 수 있으나 본 연구에서는 상술한 불순물 발생원을 배제할 수 있는 Al 테르밋법을 적용하였으며 이해를 돕기 위해 그 개요를 기술한다. 테르밋법(Thermite Process)은 산화력이 강한 금속으로 금속 산화물을 환원하는 야금법의 총칭으로 환원제로 Al 금속을 사용할 경우를 특히 Al 테르밋법(Aluminothermy Process)이라 하며 Hans Goldschmidt에 의해 고안되었다[8]. 이 방법은 금속 산화물 분말($Fe_2O_3$)과 Al 금속 분말을 혼합하여 그 혼합물을 착화시키면 Al 금속이 금속 산화물을 환원시키면서 식 (1)과 같이 발열반응에 기인한 고온이 생성되므로 Fe 성분을 용융 상태로 분리할 수 있으며, 또 연료로 탄소를 사용하지 않기 때문에 불순물인 C 성분이 함유되지 않은 고순도의 Fe 금속이 생성되는 특징이 있을 뿐만 아니라 복잡한 설비를 필요로 하지 않기 때문에 주로 철도 레일을 용접 혹은 보수하는데 현재도 활용되고 있다.

$$Fe_2O_3 + 2Al \rightarrow Al_2O_3 + Fe \quad (\triangle H=-851.5\ kj/mol) \quad (1)$$

## 2. 실험방법

### 2.1 원료분말의 특성

훼로망간 제조공정 중에 부산물로 발생하는 $Mn_3O_4$ 분진은 전기로(Electric Furnace)에서 발생한 것과 전로(Converter)에서 발생하는 2종류가 있으나, 본 실험에서는 $Mn_3O_4$의 함유율이 높은 즉 전로에서 발생한 것을 사용하였다. Table 1에 표시한 이들의 화학성분 분석결과로부터, 전로에서 발생한 분진은 전기로에서 발생한 그것에 비해 $Mn_3O_4$의 순도가 89.5%로 고순도일 뿐만 아니라 K, Mg, Ca, Al 등의 불순물이 매우 적어 고순도 훼로망간 제조에 유리할 것으로 사료되었기 때문이다.

원료분말로 사용한 $Mn_3O_4$ 분진의 형상은 Fig. 1에 표시한 바와 같이 구형이 이었으며 그 입도는 최대 4.02 $\mu m$였으나, 1~2 $\mu m$의 미분이 대체로 많았다. 이와 같은 형상적인 특징은 고탄소 훼로망간의 탈탄을 위해 전로에서 산화정련할 경우 발생한 1400℃~1600℃의 고열에 의해 증발된 Mn이 산화 응축된 것으로 사료된다[9]. 본 실험에는 형상 및 입도를 가공하지 않은 원분을 실험에 사용하였다.

한편 원료분말로 사용한 $Mn_3O_4$ 분진의 테르밋 반응을 위해 환원제로 사용한 Al 금속 분말은 Table 2에 표시한바와 같이 순도는 약 99.8% 이였으며, 분말의 형상은 Fig. 2와 같이

불규칙적인 구형 분말이 대부분 이였으며 그 입도는 Fig. 3에 도시한바와 같이 +80 mesh의 조분이 약 78% 이였다. 이처럼 Al 금속분말의 형상 및 입도가 $Mn_3O_4$ 분진의 그것에 비해 크게 다른 것은 그 제조방법에 기인한 것으로 사료된다[10]. 즉 Al 금속분말의 제조방법은 gas atomizing process가 이용되고 있으나, 분쇄 매체인 gas가 물에 비해 Al 용탕의 파괴력이 약하고, 또 냉각속도가 낮아 Al 용탕에 표면장력이 작용한 관계로 조분이 많은 구형 분말이 생성된 것으로 추론할 수 있다. 본 실험에서는 $Mn_3O_4$분진과의 혼합시 중력 편석[11]을 억제하고 비표면적을 증가시켜 Al 테르밋 반응시의 환원력을 증대시키고 착화를 용이하게 하기 위해[12] 원분을 -200mesh로 분급하여 환원제의 원료분말로 사용하였다.

### 2.2 원료 분말의 혼합

Al 테르밋 반응식(2)에 따라 반응물로 망간 산화물인 $Mn_3O_4$ 분진 약 686.5 g과 Al 금속 분말 약 215.8 g을 각각 칭량한 후, 이들만을 shaker mixer(Turbula Type T2F)에 장입하여 약 20분간 균일하게 혼합하였으며, 이 혼합물 약 800 g을 채취하여 테르밋 반응 실험용 시료로 사용하였다.

$$3Mn_3O_4(686.46g)+8Al(215.84g) \rightarrow 4Al_2O_3(407.84g)+9Mn(494.46g) \quad (2)$$

### 2.3 혼합물의 Al 테르밋 실험방법

$Mn_3O_4$ 분진과 Al 금속 분말의 혼합물 약 800 g을 내경 약 120 mm, 높이 160 mm인 흑연 도가니의 밑바닥 중앙에 직경이 약 15 mm 구멍이 뚤린 용기 내에 충진하였다. 혼합물을 충진하기 전에 충진물이 흘러나오지 않도록 도가니의 밑바닥에 종이를 미리 깔았다. 이러한 방법으로 반응 용기에 혼합물을 충진한 다음, 착화를 돕기 위해 충진 분말의 상면 중앙에 소량의 Mg분말과 $KMnO_4$ 분말을 넣은 후 Mg ribbon을 꼽아, 착화시켜 테르밋 반응이 일어나도록 하였다. 이 경우 혼합물이 장입된 흑연도가니는 동일한 형상의 내용물이 없는 흑연도가니 위에 얹어 놓아, 테르밋 반응시의 용융물이 반응 용기 저부 구멍을 통해 아래 흑연도가니에 모이도록 하였다. 테르밋 반응용 혼합물의 충진 모양을 Fig. 4에 도시하였다. 이러한 방법으로 작성된 시료는 금속(Mn, Fe,..)과 slag($Al_2O_3$)를 분리하여, 주로 금속의 화학성분을 분석하여 그 결과를 시판되고 있는 저탄소 훼로망간의 그것과 비교, 검토함으로써, $Mn_3O_4$ 분진으로부터 고순도 훼로망간 제조 가능성을 검토하였다.

## 3. 실험결과 및 고찰

Al 테르밋법은 $Fe_2O_3$ 분말을 환원하여 철도레일을 용접하거나 혹은 $MoO_3$ 분진을 환원하여 훼로 몰리브덴 제조 등에 이용되고 있으나[13] $Mn_3O_4$ 분진으로부터 훼로망간을 제조하는 관련 보고가 없어 먼저 그 반응식을 정리하여 Table 3에 $Fe_2O_3$의 그것과 비교 검토하였다. $Mn_3O_4$의 Al 테르밋 반응에 의한 생성열은 약 152 kcal/mol로 $Fe_2O_3$의 204 kcal/mol에 비해 다소 낮으나 강력한 산화반응으로 $Mn_3O_4$의 환원을 기대할 수 있다. 또 금속 망간(훼로망간)을 회수하기 위해서는 금속과 생성 산화물을 충분히 용융시킬 필요가 있다. 즉 금속과 $Al_2O_3$를 액상 분리하기 위해서는 이들을 용융시킬 수 있는 충분한 생성열이 필요하다. $Al_2O_3$의 융점은 2054℃이므로 약 80 kcal/mol[14]의 열량이 필요하나 이를 고려하여도 생성열은 상당한 여유가 있으므로 $Mn_3O_4$의 분진을 Al 테르밋 반응에 의해 훼로망간 제조가 가능할 것으로 예측할 수 있다.

### 3.1 금속 망간과 슬래그의 액상분리

Fig. 3에 도시한바와 같이 $Mn_3O_4$ 분진과 Al 금속 분말과의 혼합물에 착화 도입선으로 삽입한 Mg 리본에 착화시켜 테르밋 반응을 일으켰으며 이 반응은 종료시까지 격렬하게 지속되었을 뿐만 아니라 생성 용융물이 반응용기 바로 밑의 흑연 용기 내로 흘러내려 채집 되었다. 또 채집된 생성물은 $Al_2O_3$와 금속망간과의 비중차가 크기 때문에 용이하게 분리되었다[15]. 테르밋 반응온도는 측정할 수 없었으나 Table 3의 엔탈피 변화($\Delta H$)로부터 2500℃ 이상으로 추정할 수 있다[16].

### 3.2 금속 망간의 회수율

금속 망간의 회수율은 테르밋 반응으로 생성 분리된 금속 망간의 질량을 측정한 후 식 (3)에

의해 이론적으로 계산한 질량과의 비로 산출하였다. 이러한 방법으로 산출한 금속 망간의 회수율은 평균 65 %(최대 약 80 %)였으며 이는 전기로 조업시의 망간 회수율 약 75 %에 비하면 다소 낮았다. 그 원인은 테르밋 반응이 격렬하여 반응 용기 외부로 비산하는 양이 많은 것에 기인한 것으로 사료되며, 이는 생석회 등의 냉재를 원료분말에 혼입하거나 혹은 환원제로 사용한 Al 금속 분말의 입도를 본 실험에 사용한 -200 mesh 보다 큰 입도로 조정하여 반응 활성도를 억제시켜 비산하는 양을 제어할 수 있으므로 그 회수율 향상을 기대할 수 있다.

금속 Mn 회수량(g) = 혼합물 장입량(800g) * $Mn_3O_4$ 혼입비(76%) * $Mn_3O_4$ 순도(89%) * $Mn_3O_4$의 Mn 함유비(72%) = 800g * 0.76 * 0.89 * 0.72 = 389.6g.....(3)

### 3.3 금속 망간의 화학성분

Table 4는 테르밋 반응에 의해 생성된 금속 망간의 화학성분을 분석한 결과이다. Mn 성분 함유율은 3.3% ~ 5.5% 범위로 그 유입원은 원료분말인 $Mn_3O_4$ 분진으로 사료된다. Fe는 특별히 KS 규격에서 규제 대상이 되는 성분은 아니나, Mn이 주성분인 훼로망간의 용도가 주로 Fe를 주성분으로 하는 특수강 등의 제조에 사용된다는 점, 또 Mn의 제습 붕괴 억제에 효과[17]가 크다는 점에서 유효 성분이기 때문에 훼로망간에는 10% 내외로 함유시켜 사용되고 있다.

한편 불순물로 훼로망간 특성에 악영향을 미치는 C 성분은 0.42% ~ 0.06%로 저탄소 훼로망간의 KS규격인 1%이하였으며 그 유입원은 테르밋 반응 용기로 사용한 흑연 도가니로 사료된다. Table 4의 시료번호 3번은 흑연 도가니를 테르밋 실험에 3회 연속 사용한 경우로, 특히 C성분 함유비가 낮은 것은 흑연 도가니가 테르밋 반응 실험시의 고온으로 탈탄되었기 그 영향이 적은 것으로 해석할 수 있다. 따라서 테르밋 반응 실험에 C성분이 함유되지 않은 타 용기 예를 들면 Zr 도가니 등을 사용하면 극저탄소 훼로망간 제조도 기대할 수 있을 것으로 사료된다. 그 외의 S, P 불순물도 KS규격 이하로 관리할 수 있었으나, Al의 잔류량이 많은 것은 보다 상세한 검토가 요구된다.

이상의 결과를 종합하면, 현 훼로망간 제조공정 중에 발생하는 $Mn_3O_4$ 분진으로부터 C 등의 불순물이 매우 낮은 고순도 훼로망간 제조가 Al 테르밋법으로 가능함이 확인되었다.

## 4. 결 론

훼로망간 제조공정 중에 발생하는 $Mn_3O_4$ 분진을 환원제로 Al 금속 분말을 이용한 테르밋법으로 고순도 훼로망간 제조 가능성을 검토한 결과를 정리하면 다음과 같다.

1. $Mn_3O_4$ 분진에 환원제로 Al 금속 분말을 혼합한 혼합물은 안정적인 착화와 격렬한 테르밋 반응을 일으켰다.

2. $Mn_3O_4$ 분진의 Al 테르밋법에 의한 금속 망간의 회수율은 약 65% 수준으로 전기로 조업의 약 75%에 비해 낮았다.

3. Al 테르밋 반응에 의한 생성물은 Mn 성분 함유율은 KS규격 이상 약 90%이고, C, P, S의 불순물 함유율이 KS규격 이하인 고순도 훼로망간을 얻을 수 있었다.

## 참고문헌

1. K. H. Shin, Y. J. Song, J. H. Hyeon, A study on the properties of the dusts from ferroalloy manufacture, *J. of Korean Inst. of Resources Recycling,* **8**(3), 9(1999).
2. G. S. Lee, H. S. Kim, Y. J. Song, The extraction of manganese from the medium-low carbon ferromanganese dust with nitric acid and charcoal, *J. of Korean Inst. of Resources Recycling*, **9**(4), 44(2000).
3. Y. K. Cho, Y. J. Song, G. S. Lee, Refinement of the manganese nitrate solution prepared by leaching the reduced ferromanganese dust with nitric acid, *J. of Korean Inst. of Resources Recycling*, **12**(1), 33(2003).
4. KS D3712
5. 草川隆次, 安藤卓雄, 相馬胤和, 第2編

Ferro-Alloy 製造法, "製銑製鋼法", 日本鐵鋼協會編, p. 161, 地人書館, 東京, 日本(1979).
6. W. F. Smith, Chapter 9 Engineering Alloys, "Foundations of Materials Science and Engineering", 3rd ed., p. 428, McGRAW HILL, New York, USA(2004).
7. Posco weekly, Construction of high purity ferromanganese factory, p. 7(2009년7월2일).
8. H. Goldschmidt, *The Journal of the Society of Chemical Industry*, 6(17), 543(1989).
9. D. R. Gaskell, "Introduction to Metallurgical Thermodynamics", p. 268, McGRAW-HILL KOGAKUSHA(1973).
10. R. M. German, Chapter 3 Powder Fabrication, "Powder Metallurgy & Particulate Materials Processing", p. 69, MPIF, New Jersey, USA(2005).
11. R. M. German, Chapter 5 Tailoring Powders for Shaping and Consolidation, "Powder Metallurgy & Particulate Materials Processing", p.140, MPIF, New Jersey, USA(2005).
12. W. H. Cubberly et al., Production of Aluminium Powder, Metals Handbook 9th ed. ; Powder Metallurgy Vol. 7, p. 129, ASM Materials Park, Ohio, USA(1984).
13. http://en.wikipedia.org/wiki/Thermite.
14. L. B. Pankratz, Thermodynamic Data for Elements and Oxides, Thermodynamic Properties of Elements and Oxides, p. 42. United States Department of The Interior(1976).
15. 長崎誠三, "製錬に關する基礎的物性と熱力學的數値", 金屬データブック", p. 60, 丸善株式會社, 東京, 日本(1983).
16. D. Joseph., "Oxide Reduction, Chemical Metallurgy", ASM International, p. 387(1993).
17. 田邊伊佐雄, 豊田敏夫, 今野尙雄, 低鉄高炭素フォロマンガンの崩壞現象について, 日本金属学会 (5) , p. 272(1959).