

아연전해스라임으로부터 이산화망간의 회수

이만호 · 오대섭* · 김창복**

경북대학교 공과대학 공업화학과

*경북대학교 사범대학 화학교육과

**고려아연(주) 기술연구소

(1986년 6월 23일 접수, 1986년 10월 6일 채택)

Recovery of Manganese Dioxide from Zinc Refinery Slimes

Man-Ho Lee, Tae-Sub O* and Chang-Bok Kim**

Department of Industrial Chemistry, Kyungpook National University, Taegu 635, Korea

**Department of Chemical Education, Kyungpook National University, Taegu 635, Korea*

***Research and Development Center, Korea Zinc Co., Onsan 690-12, Korea*

(Received 23 June 1986; accepted 6 October 1986)

요 약

아연전해조에서 채취한 망간스라임에는 MnO_2 가 59.94% 함유되어 있었다. 이 망간스라임을 물로 씻기, 환원배소, 용해추출, 용출액중의 불순물 제거 및 전해석출의 과정을 거쳐서 전해이산화망간을 합성하였다. 또한 X-선 회절분석에 의해 본 실험에서 합성된 MnO_2 는 전지활성이 우수한 γ 형임을 알았다.

Abstract—Manganese slimes which were formed in the zinc refinery electrolytic cells contained 59.94% of MnO_2 . The recovery process of MnO_2 from the slimes consisted of five steps, i.e., washing the slimes with water, roasting, dissolution of manganese, removal of impurities, and electrolytic synthesis of MnO_2 . By X-ray diffraction method it was proved that the recovered MnO_2 had γ -typed crystalline structure.

1. 서 론

전지의 감극제로서 주로 사용되고 있는 이산화망간(MnO_2)으로는 천연이산화망간광, 전해이산화망간 및 화학합성 이산화망간이 있다(1-10). 전지활성을 나타내는 이산화망간의 결정형태는 γ (gamma), Ramsdellite 및 ρ (rho)이다. 전지의 감극제로서 처

음에는 이산화망간광을 주로 사용하였으나, 품질이 좋은 천연광석이 부족하고 전지의 고성능화에 따르기 위해 이산화망간의 인공적 합성이 중요한 과제로 되었다. 지금까지 알려진 이산화망간의 인공적 합성법들 중에서도 전기분해에 의해 합성되는 전해이산화망간(EMD)이 γ 형태의 화합물로서 가장 우수한 전지활성을 나타내고 있다.

전해이산화망간의 합성에 대한 연구로는 1918년 Van Arsdale 등 [11]이 황산망간(MnSO_4) 수용액으로부터 양극전착에 의한 이산화망간의 합성 이후, 전해조건 및 전해이산화망간의 전기화학적 특성에 관한 많은 연구가 보고되어 있다 [12-19]. 그러나 이들 연구는 대부분 망간광석 또는 망간금속으로부터 이산화망간의 전해합성에 관한 것으로서 아직까지 아연전해스라임을 원료로 한 이산화망간의 전해합성에 대한 연구는 발표된 바 없다.

현재 아연정련 공정의 전해조에서 부산물로 생성되고 있는 아연전해스라임에는 이산화망간이 약 60% 함유되어 있으나 아연, 납, 칼슘 등의 불순물 때문에 이산화망간으로서의 효용가치는 거의 없다고 할 수 있다. 특히 스라임중에는 유리황산 및 중금속 등이 함유되어 있어서 그대로 폐기할 때에는 환경오염 문제가 따른다.

본 연구에서는 아연전해스라임을 원료로 하여 이산화망간을 전해 합성한 후, 합성한 전해이산화망간의 결정구조 및 결정성을 X-선 회절법으로 조사 연구하고자 한다.

2. 실험

2-1. 망간스라임

국내의 아연정련과정중 전해조에서 생성된 망간스라임(현재 생산량: 연간 1,440톤)을 시료로 사용하였다.

2-2. 전해장치

실험에 사용된 전해장치는 Fig. 1과 같다. 즉, 전해조로서 1리비커를 사용하였고, 고온전해중 전해액의 증발을 억제하기 위하여 전해조위에 덮개를 사용하였다. 항온물중탕을 사용하여 전해액의 온도를 $30-90(\pm 1)^\circ\text{C}$ 이내로 유지하였으며, 모세관이 달린 증류수 탱크를 연결하여 항온물중탕과 전해조의 용액부피를 일정하게 유지하였다. 전극으로서 티탄양극(크기: $50 \times 50 \times 2 \text{ mm}$) 및 흑연음극(크기: $50 \times 50 \times 10 \text{ mm}$)을 사용하였으며, 전극사이의 거리는 25mm로 유지하였다. 전해는 정전압법으로 하였으며, 전원장치로는 TOA사의 OMNI미터를 사용하였다. 전기량은 구리전량계를 사용하였고 전해시간

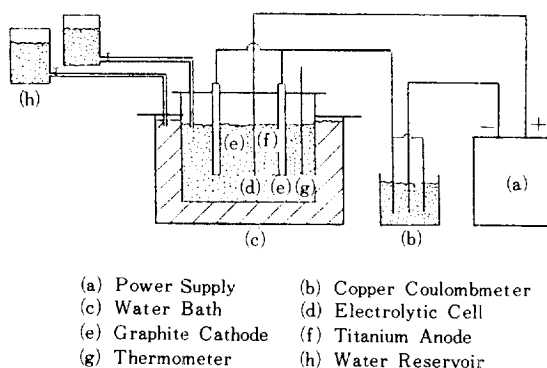


Fig. 1. Block diagram of the electrolysis apparatus.

은 90분으로 일정하게 하여 석출물의 무게를 측정하였다.

2-3. 이산화망간의 회수

망간스라임을 시료로 하여 이산화망간의 회수공정은 Fig. 2와 같으며 다음과 같이 상세하게 나눌 수 있다.

2-3-1. 물로 씻기

아연전해조에서 생성된 스라임중에 들어 있는 유리황산, 금속염 등 물에 녹는 불순물을 제거하기 위해 실온에서 스라임 1kg당 물 2리씩으로 3회 씻어 주었다.

2-3-2. 용해

환원배소시킨 스라임 및 코크스 혼합물에 2-18% 황산용액 100ml를 가한 후 85°C 에서 30분 동안 가열하여 스라임중의 망간을 용해시켜 분리하였다.

2-3-3. 불순물의 제거

황산망간 용액중에 불순물로 존재하는 Fe^{2+} 를 Fe^{3+} 로 산화시킨 후 CaCO_3 를 가하여 용액의 pH를 5.0으로 중화시켰다. 이때 생성된 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 침전을 여과하여 제거하고 물을 가하여 용액의 부피는 100ml로 조절하였다.

2-3-4. 이산화망간의 전해석출

철을 제거시킨 황산망간 용액에 진한 황산을 가하여 0-14.70% H_2SO_4 농도를 유지한 후 $30-90^\circ\text{C}$ 에서 고온전해에서 이산화망간을 양극 석출시켰다. 초음파 세척기를 사용하여 석출된 이산화망간을 티탄전극으로부터 분리한 후 물로 씻어 주고

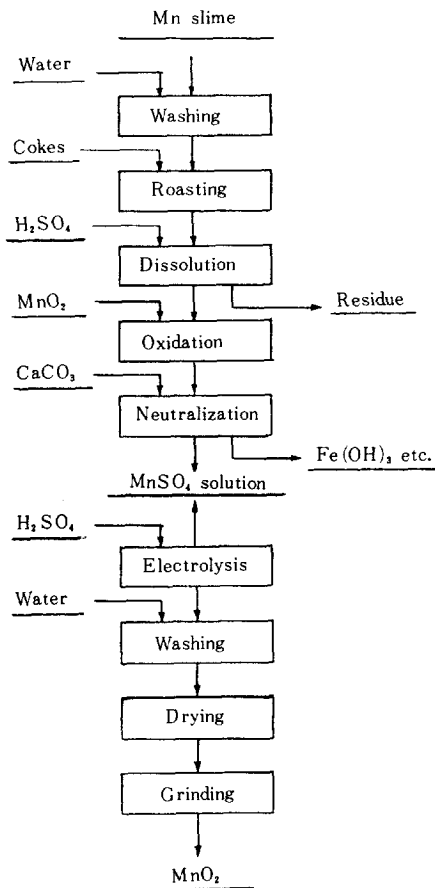


Fig. 2. Flowsheet for the recovery process of MnO_2 from Mn slime.

110°C 에서 3 시간 동안 건조시켜 100 메쉬이하로 분쇄하였다. 본 실험에서의 전해조조건은 Table 1 과 같다.

2-4. X-선 회절분석

전해합성한 이산화망간의 결정구조 및 결정성은

Table 1. Operating conditions for the electrolytic cell.

1. Electrode: titanium (anode) graphite (cathode)
2. Applied voltage: 2.0-3.0 V
3. Electrolysis temperature: $30-90^\circ\text{C}$
4. H_2SO_4 concentration: 0-1.5 M
5. Electrolysis time: 90 mins.

X-선 회절분석기(일본 JEOL JDX-8p)를 사용하여 측정하였으며, 이때의 측정조건은 파너 : Fe, 필터 : Mn, 전압 : 30 kV, 전류 : 8 mA, 주사범위 : $20-90^\circ$ 이었다.

3. 실험결과 및 고찰

3-1 망간스라임의 화학성분

본 실험에 사용한 망간스라임 및 물로 씻은 망간스라임의 화학성분은 Table 2 와 같다. 즉, 아연전해조에서 대표적으로 1 회 채취한 망간스라임중에는 망간이 MnO_2 로 59.94% 함유되어 있으며, 불순물로서 Pb, Zn, Fe, SO_4^{2-} 등이 있다. 채취한 망간스라임중의 망간 및 불순물들의 함량은 아연광의 종류 및 아연정련 공정중의 조업조건등에 따라서 다소 차이가 있으나, MnO_2 함량은 약 $\pm 5\%$ 이내에서 변화함을 알 수 있었다.

Table 2. Chemical composition of Mn slimes.

Sample	MnO_2 (%)	Pb(%)	Zn(%)	SO_4^{2-} (%)	Fe(%)	Insol(%)
Mn slime	59.94	7.24	2.30	21.36	0.13	0.30
Washed Mn slime	71.21	4.60	0.65	2.86	0.11	0.31

3-2. 이산화망간의 회수

3-2-1. 물로 씻기

전해조에서 채취한 망간스라임 중에는 물에 녹는 불순물들이 존재함으로 이들을 제거하기 위하여 스라임을 물로 씻어 주었다. 물로 씻어준 결과 Table 2 에서와 같이 Pb, Zn, SO_4^{2-} 등이 상당히 제거되었으며 MnO_2 함량은 씻기 전 스라임의 59.94%에서 씻은 후 스라임의 71.21%로 높아졌음을 알 수 있다.

3-2-2. 배소

망간스라임중에 들어 있는 망간은 주로 MnO_2 형태로 되어 있기 때문에 황산용액으로 용해 추출하기 위해서는 먼저 환원 배소시켜 산에 녹는 MnO 형태로 만들어 주어야 한다. 망간광을 환원 배소시킬 때 사용되는 환원제로는 기름, 석탄, 코크스, 천연가스등이 알려져 있다[3, 6].

본 실험에서는 환원제로 취급이 비교적 쉬운 코크스를 사용하였으며, 배소 환원할 때에 일어나는 반응식은 (1)과 같다.



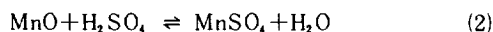
물로 씻은 스라임을 환원 배소할때 배소온도, 배소 시간, 코크스 / 스라임 무게비 등에 대한 최적조건을 구하고자 하였다. 배소온도 및 코크스 / 스라임 무게비에 따른 망간회수율의 변화에 대한 실험결과를 Fig. 3에 나타내었다.

이 결과에 의하면 800°C까지는 배소온도가 증가함에 따라 망간회수율도 증가하였으나, 900°C에서는 800°C에 비해 망간회수율이 약간 감소하였다. 그 이유는 900°C에서는 스라임 또는 코크스의 소결현상이 일부 일어나서 황산용액으로 용출할때 망간의 용출이 어려워지기 때문인 것으로 추정된다. 그리고 코크스 / 스라임 무게비가 증가할수록 망간회수율도 증가하였으며, 무게비 0.14이상에서는 망간회수율의 변화가 거의 없음을 알 수 있다. 배소시간 (30-90분)은 망간회수율 변화에 큰 영향을 미치지 않았으며 본 실험에서는 60분으로 하였다.

따라서 본 실험에서 물로 씻은 망간스라임을 환원 배소할때의 최적조건으로서는 배소온도 800°C, 배소시간 1시간 및 코크스 / 스라임 무게비 0.14임을 알 수 있었다.

3-2-3. 용해

환원 배소한 망간스라임중의 MnO를 용해추출할때 일어나는 반응식은 (2)와 같다.



먼저 물로 씻은 스라임 10g을 환원 배소한 후 10%

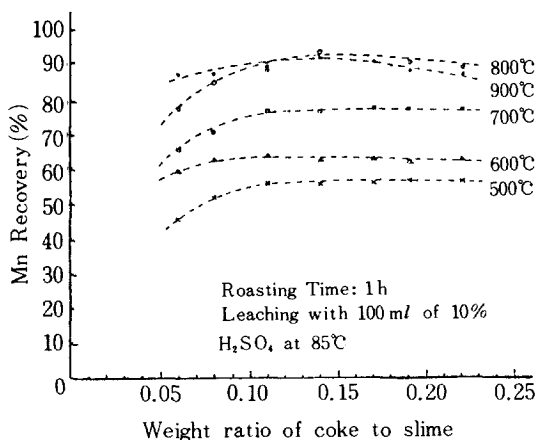


Fig. 3. Effect of the weight ratio of coke to slime and the roasting temperature on the Mn recovery.

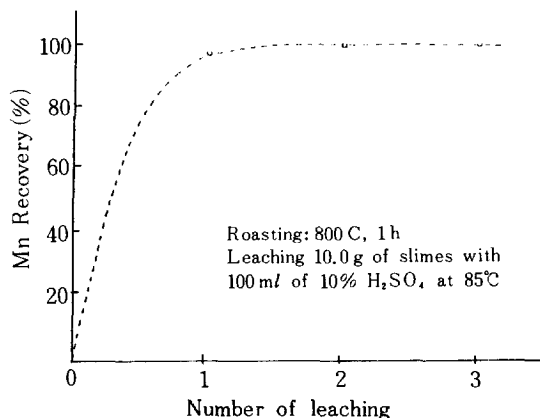


Fig. 4. Effect of the number of leaching on the Mn recovery.

황산용액 100 ml로 망간을 추출할때 추출회수에 따른 망간회수율 변화에 대한 실험결과를 Fig. 4에 나타내었다. 이 결과에 의하면 1회 추출에 있어서 스라임중의 망간이 96% 용출되었으며, 2회 또는 그 이상의 추출회수에서는 망간회수율의 변화가 크지 않았다. 추출온도 (50-100°C)를 증가시키면 망간의 용해속도가 빨라지나 망간회수율에는 큰 변화를 주지 못하므로 실험조작 편의상 85°C를 택하였다. 그리고 추출액인 황산용액의 농도에 따른 망간회수율 변화에 대한 실험결과를 Fig. 5에 나타내었다. 이 결과에 의하면 황산농도가 증가할수록 망간회수율도 증가하였으나, 10% 이상의 황산농도에서는 큰 변화가 없었다.

따라서 환원배소시킨 스라임중의 망간을 황산용

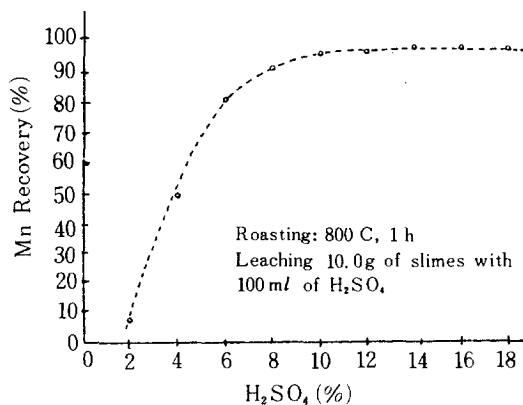


Fig. 5. Effect of the H_2SO_4 concentration on the Mn recovery.

액으로 추출할때의 최적조건으로는 황산농도 10% 이었고 1회 추출로 충분함을 알 수 있었다.

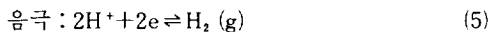
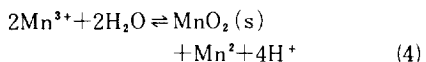
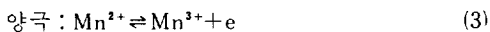
3-2-4. 불순물의 제거

용해추출된 황산망간용액중에 Fe 등의 중금속이 온들이 있으면 전해석출시의 전류효율을 감소시키고 석출된 MnO_2 의 전지활성을 떨어뜨리기 때문에 [3] 전해하기 전에 미리 이들을 제거할 필요가 있다. 용해 추출된 황산망간용액 (100 ml) 중에는 Fe 100 ppm, Pb 220 ppm, Zn 160 ppm 등의 불순물도 들어 있었다. 용액중의 Fe는 주로 Fe^{2+} 상태로 존재함으로 산화제 (MnO_2)를 가하여 Fe^{2+} 를 Fe^{3+} 로 산화시킨 후 제거하는 것이 보다 효과적이다. $CaCO_3$ 를 가하여 용액의 pH를 5.0으로 중화시켰을때 용액중의 Fe는 $Fe(OH)_3$ 침전으로 제거되었다. 불순물들을 침전으로 제거시킨 용액중에는 Fe 2 ppm, Pb 210 ppm, Zn 160 ppm이 들어 있어 대부분의 Fe가 제거되었으며 소량의 Pb도 $Fe(OH)_3$ 침전과 함께 공침전되었음을 알 수 있다.

용액중의 Fe^{3+} 는 pH 3 이상에서 $Fe(OH)_3$ 로 침전되는 것으로 알려져 있다.

3-2-5. 이산화망간의 전해석출

황산망간용액을 전해할때 일어나는 전극 반응은 (3)-(5)식과 같음이 알려져 있다 [14].



이산화망간 석출시 양극재료로서는 흑연, 티탄 또는 납이 사용되고 있으며, 최근에는 반복사용이 가능한 티탄이 주로 쓰인다 [3, 5]. 일반적으로 이산화망간석출시의 전류효율은 전해온도, 황산망간 농도, 황산 농도, 전류밀도에 의해 영향을 받는 것으로 알려져 있다 [3]. 본 실험에서 전류효율 및 전류밀도에 영향을 주는 전해온도, 황산농도, 전해전압등의 전해조건을 조사하기 위한 실험결과들을 Fig. 6, 7 및 8에 나타내었다. 이 결과에 의하면 전해온도가 증가할수록 전류효율 및 전류밀도도 증가하였고, 60°C 이상에서는 그 변화가 크지 않았다 (Fig. 6). 전해온도를 90°C 이상으로 유지하는데는 실제 실험조작에 어려움이 있기 때문에 본 실험에서는 90°C 까지만 조절하였다. 전해액중의 황산농도가 미치는 영향을 살펴보면, 황산농도가 2.45%

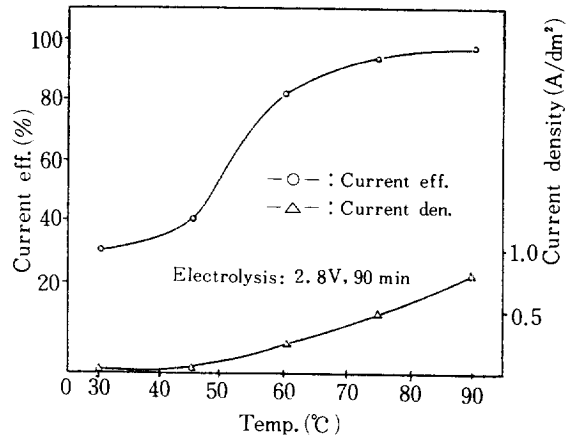


Fig. 6. Effect of the electrolysis temperature on the current efficiency.

일때 전류효율 및 전류밀도가 최대값을 나타내었으며, 황산농도에 따른 전류효율의 변화는 크지 않음을 알 수 있다 (Fig. 7). 또한 전해전압에 따른 전류효율을 보면 전해전압이 증가함에 따라 전류효율도 증가하다가, 전해전압이 2.8V 일때 최대 전류효율을 나타내었다 (Fig. 8). 그러나 전류밀도는 전해전압의 증가에 따라 계속 증가하였다. 전해전압이 너무 커지면 양극에서의 산소기체 발생 때문에 전류효율의 감소가 일어났다. 일반적으로 전해전압은 양극 및 음극 가역 전극전압, MnO_2 석출시의 과전압, 전극을 통한 전압강하, 용액을 통한 전압강하 및 음극에서의 과전압등의 합으로 나타낼 수 있다. 황산망간용액의 이론 분해전압은 1.23V 이나

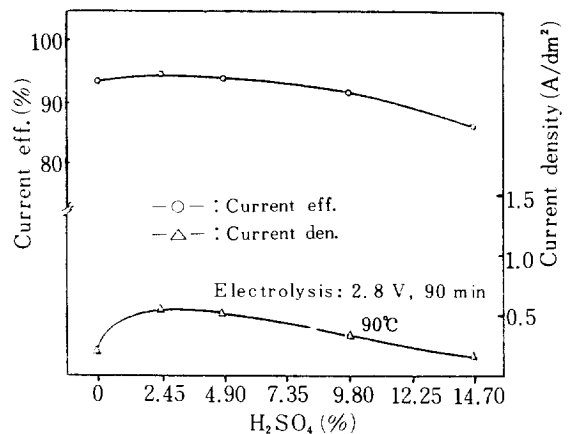


Fig. 7. Effect of the H_2SO_4 concentration on the current efficiency.

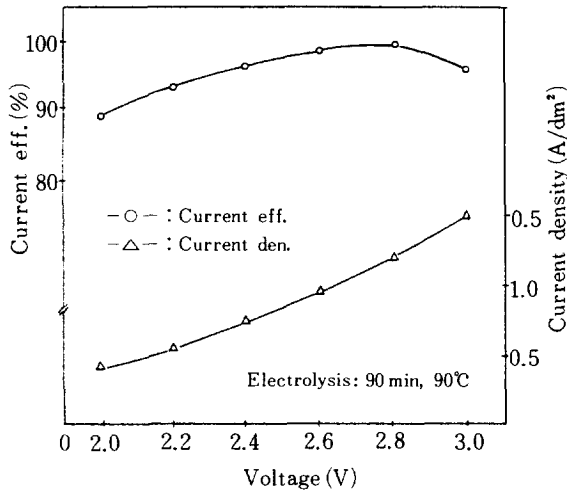


Fig. 8. Effect of the electrolysis voltage on the current efficiency.

전해전압은 일반적으로 2.2-2.6 V를 사용한다[3, 14].

따라서 본 실험에서의 최적전해조건은 전해온도 90°C, 황산농도 2.45 % 및 전해전압 2.8V 이었다.

3-3. 이산화망간의 X-선 회절 분석

MnO₂는 α , β , γ , δ , ϵ , ρ 등의 여러가지 결정구조를 갖고 있으며, 이들중에서 γ 형이 가장 우수한 전지활성을 나타낸다. 본 실험에서 전해석출된 MnO₂는 γ 형으로서 (110), (021), (121) 및 (221) 회절면에 해당하는 2θ 28.1°, 47.2°, 54.3° 및 72.6°에서 X-선 회절 피크를 나타내었다[20, 21].

MnO₂의 전해석출시에 전해온도에 따른 (110) 회절면 X-선 피크 세기변화에 대한 실험결과를 Fig. 9에 나타내었다. 이 결과에 의하면 전해온도가 커질수록 (110) 회절면의 피크세기도 커졌다. 이 피크의 세기가 커질수록 γ -MnO₂의 전지활성도 증가한다는 사실이 알려져 있다[20, 21]. 따라서 90°C에서 전해석출된 MnO₂가 가장 큰 전지활성을 가질 것으로 기대된다. 실제 전해석출에 의해 순수한 γ -MnO₂를 얻기는 매우 어려우며, 대부분의 경우 약간의 β -MnO₂가 섞여 있다[16].

3-4. 전해합성한 이산화망간의 조성

전해석출된 이산화망간의 화학분석 결과[22]는 Table 3과 같다. 이 결과에 의하면 MnO₂의 함량

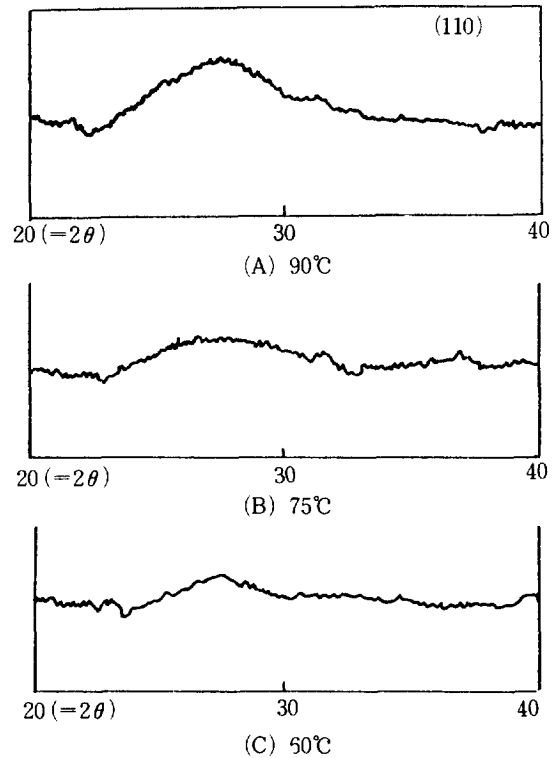


Fig. 9. Effect of the electrolysis temperature on the X-ray diffraction pattern.

은 93.0% 이었고 불순물도 Pb, Zn, Fe, SO₄²⁻, H₂O 등이 소량 있음을 알 수 있다. 따라서 본 실험에서 합성한 이산화망간은 전지의 감극제로서 사용할 수 있을 것으로 기대된다.

Table 3. Composition of MnO₂ product.

Sample	MnO ₂ (%)	Pb (%)	Zn (%)	Fe (%)	Cu (%)	Ni (%)	SO ₄ ²⁻ (%)	H ₂ O (%)
MnO ₂	93.0	0.05	0.04	0.03	trace	trace	1.0	3.0

4. 결 론

1. 본 실험에서 사용된 망간스라임중의 MnO₂ 함량은 59.94%이었으며, 물로 씻은 망간스라임중의 MnO₂ 함량은 71.21%이었다.

2. 망간스라임을 환원 배소시킬때의 최적조건은 배소온도 800°C, 배소시간 1시간 및 코크스/스라임 무게비 0.14이었다.

3. 환원 배소시킨 스라임중의 망간을 황산용액으로 용출시킬때의 최적 황산농도는 10%이었고 1회 추출로 충분하였다(스라임 무게: 10.0g, 용출온도: 85°C, 황산용액의 부피: 100ml).

4. 본 실험에서 이산화망간의 석출을 위한 최적 전해조건으로서는 전해온도 90°C, 황산농도 2.45%, 전해전압 2.8V 이었다.

5. 전해석출시킨 이산화망간은 γ 형 결정구조를 갖고 있었다. 또한 MnO_2 함량은 93.0% 이었고, 불순물로 Pb, Zn, Fe, SO_4^{2-} , H_2O 등이 소량 들어 있었다.

REFERENCES

1. Kirk-Othmer: "Encyclopedia of Chemical Technology", Vol. 13, John Wiley & Sons Inc., New York (1983).
2. 일본전기화학협회: "전기화학편람", 4 판, p. 297, 丸善, 東京 (1985).
3. Hampel, C. A.: "Encyclopedia of Electrochemistry", Reinhold, New York (1964).
4. Kuhn, A. T.: "Industrial Electrochemical Process", Elsevier, Amsterdam (1971).
5. 小沢昭弥: "金屬酸化物と複合酸化物", p. 215, 講讀, 東京 (1978).
6. 小川樽通, 平井竹次: 電氣化学, **48**, 701 (1980).
7. Kozawa, A. and Brodd, R. J.: "Manganese Dioxide Symposium", Vol. 1, I. C. Sample Office, Cleveland (1975).
8. Schumm, Jr., B., Joseph, H. M. and Kozawa, A.: "Manganese Dioxide Symposium", Vol. 2, I. C. Sample Office, Cleveland (1980).
9. Kemmitt, R. D. W.: "Comprehensive Inorganic Chemistry", Vol. 3, p. 771, Pergamon, Oxford (1976).
10. 岩部正平: 日本鋳業會誌, **94**, 445 (1978).
11. Van Arsdale, G. D. and Maier, C. G.: *Trans. Amer. Electrochem. Soc.*, **33**, 109 (1918).
12. Preisler, E.: *J. Appl. Electrochem.*, **6**, 301 (1976).
13. 佐藤誠, 松木健三, 管原陸郎: 工業化学雜誌, **71**, 104 (1968).
14. 佐藤誠, 松木健三, 管原陸郎: 日本化学會誌, 1838 (1972).
15. 村木一郎: 工業化学雜誌, **63**, 2089 (1960).
16. 村木一郎, 岡島幸雄: 工業化学雜誌, **64**, 137 (1961).
17. 加納源太郎, 増田実, 高島正之, 中村修: 電氣化学, **37**, 356 (1963).
18. 田坂明政, 宮坂明, 山下正通, 窪川眞男: 電氣化学, **45**, 32 (1977).
19. 杉山和夫, 中野寧, 佐野滋, 三浦弘, 三田村孝, 松田常雄: 電氣化学, **51**, 179 (1983).
20. Fukuda, M.: *National Technical Report*, **4**, 1 (1958).
21. Fukuda, M.: *Denki Kagaku*, **23**, 67 (1960).
22. 일본공업규격: JIS K 1467 (1965).