

## 망간浸出液에서 弗化칼슘화에 의한 高純度 망간酸化物의 製造

韓基天 · \*李桂承 · 崔宰頌\* · 申康浩\*\* · 趙東星

仁荷大學校 資源工學科, \*韓國建資材試驗研究員, \*\*三陟大學校 資源工學科

### Production of High purity $Mn_3O_4$ powder by Precipitation of Calcium fluoride in the Manganese Leaching Solution

Gi Chun Han, \*Gye Seung Lee, Choi Jae Seok\*, Kang Ho Shin\*\* and Dong Sung Cho

Dept. of Mineral & Energy Resources Eng., INHA UNIVERSITY

\*Korea Institute of Construction Materials

\*\*Dept. of Mineral & Energy Resources Eng., SAMCHOK NATIONAL UNIVERSITY

#### 요 약

고탄소페로망간을 중저탄소페로망간으로 제조하는 AOD공정에서 발생되는 분진은 약 90%가  $Mn_3O_4$ 이므로, 이를 이용하여 soft ferrite의 원료인 고순도  $Mn_3O_4$  분말을 제조하기 위해서는 침출한 액의 Mn을 더욱 정제하여야 한다. 분진을 활성탄으로 배소하여 MnO로 환원시키고, 상온의 4N 염산수용액에 180 g/L의 환원된 분진을 첨가하면 용액의 pH가 5이상이 되고 Fe와 Si가 침전으로 제거된 약 10%의 망간침출액이 얻어진다. Mn의 농도가 약 15000 ppm이 되도록 희석한 70°C의 침출액에 F의 농도가 3000 ppm이 되도록  $NH_4F$ 를 첨가하면 Ca가 침전하여 약 14 ppm이하로 제거된다. Ca를 침전시킨 상정액에 1.5M( $NH_4$ )<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>수용액을 2 L/min으로 Mn의 당량만큼 첨가하면 미립의 고순도  $MnCO_3$ 가 침전한다. 침전을 여과하고 건조한 후에 1000°C에서 2시간 소성하면 median size가 8.2  $\mu m$ 인  $Mn_3O_4$ 를 얻을 수 있다. 제조된 산물은 99%이상의 순도로 soft ferrite용  $Mn_3O_4$  분말의 규격을 만족한다.

주제어: 탄산망간, 산화망간, Soft ferrite, 불화칼슘, 정제

#### ABSTRACT

In order to make the high purity  $Mn_3O_4$  powder for the raw material of soft ferrite, Mn is extracted from the dust and the extracted solution is refined. The dust is generated in producing a medium-low carbon ferromanganese and contains 90%  $Mn_3O_4$ .  $Mn_3O_4$  in the dust was reduced into MnO by roasting with charcoal. Injection of the 180 g/L of the reduced dust into 4N HCl solution increased pH of the leaching solution higher than 5 and then a ferric hydroxide was precipitated. Because the ferric hydroxide co-precipitates with Si ion etc, Fe and Si ion was removed from the solution and the about 10% Mn solution was obtained. The solution was diluted with water to Mn-15000 ppm and  $NH_4F$  was injected into the diluted solution at 70°C to the F-3000 ppm. As a result, Ca ion is precipitated as  $CaF_2$  and the residual concentration of Ca was 14 ppm. Injection of the equivalent 1.5M ( $NH_4$ )<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> solution as 2 L/min at 25°C into the above solution precipitated a fine and high purity  $MnCO_3$  powder. The deposition was filtrated and roasted at 1000°C for 2 hours. As a result,  $MnCO_3$  powder is converted into  $Mn_3O_4$  powder and it had 8.2  $\mu m$  of median size. The final production is above 99%  $Mn_3O_4$  powder and it satisfied the requirement of high purity  $Mn_3O_4$  powder for a raw material of soft ferrite.

Key words: Manganese oxide, Manganese carbonate, Soft ferrite, Calcium fluoride, Refinement

\* 2001년 12월 19일 접수, 2002년 2월 17일 수리

\* E-mail: lgs73@hanmail.net

## 1. 서 론

고순도  $Mn_3O_4$ 는 Mn-Zn ferrite의 제조에 많은 량이 사용된다. 그러나 우리나라에서는 고순도의  $Mn_3O_4$ 를 수입하거나 수입된 전해망간을  $Mn_3O_4$ 로 제조하여 사용하고 있다. Mn-Zn ferrite에 사용되는  $Mn_3O_4$ 의 규격은 Mn이 70.0% 이상이고 불순물로  $K_2O=100$  ppm,  $Na_2O=500$  ppm,  $CaO=1000$  ppm,  $MgO=1500$  ppm,  $SiO_2=100$  ppm 이하이다. 그리고 원료와의 혼합과 성형, 소결 등에서는 공정에 따라 분체의 입도, 충전밀도와 비표면적 및 구형도 등이 규제되고 있다.

본 연구는 폐기물로 발생되는 Mn을 함유한 분진을 soft ferrite의 원료로 사용할 수 있는 고순도  $Mn_3O_4$ 로 제조하기 위한 연구이다. 분진으로부터 망간을 침출하고 불순물을 제거한 후에 망간을 탄산염으로 침전시키고 소성하여  $Mn_3O_4$ 를 제조하였다. 제조되는  $Mn_3O_4$ 의 순도는 소성할  $MnCO_3$ 의 순도에 의해서 결정되며,  $MnCO_3$ 에 가장 많이 함유되는 불순물은 용해도가 낮기 때문에 함유되는  $CaCO_3$ 이다.

따라서 본 연구에서는  $MnCO_3$ 을 제조하기에 앞서 침출액에서  $Ca^{2+}$ 이온을 제거하기 위하여  $CaF_2$ 의 침전에 의한 분리를 시도하였다. Mn과 Ca의 불화물은 용해도의 차이가 매우 크기 때문에 침출액의 Ca를 불화물로 침전시켜 제거할 수 있을 것이다.

## 2. 시료 및 실험방법

본 연구에 사용한 시료는 고탄소페로망간을 중저탄소 페로망간으로 제조하는 AOD공정의 bag filter에 포집된 분진으로,  $Mn_3O_4$ 의 함량이 약90%이며 입도는  $5 \mu m$  이하이다.<sup>1)</sup> 시료를 산으로 침출할 경우에는  $MnO_2$ 로 잔류되는 망간 때문에 높은 침출율을 얻기는 곤란하다.<sup>2)</sup> 따라서 시료를 5%의 활성탄과 혼합하고  $750^\circ C$ 에서 배소함으로써 모든 망간이  $MnO$ 가 되게<sup>3)</sup> 하여 함유된 망간의 대부분을 침출하였다.

실험에 사용된 반응조는 water jacket을 부착시킨 2L 용량의 5구플라스크로 항온수조에 연결하여 사용하였다. 반응조 내의 용액은  $L35 mm \times 15 mm$ 의 임펠러로 200 rpm으로 교반하였고, 일정한 온도에서 시약을 연동펌프로 첨가하고 소정의 시간간격으로 시액을 채취하여 분석하였다.

## 3. 실험결과 및 고찰

Table 1 과 Table 2 는 활성탄으로 환원시킨 분진을 상온에서 4N의 염산용액과 황산용액에 각각 150~180 g/L되게 투입하여 60분간 침출시킨 여액의 성분을 분석한 결과이다. 염산으로 침출한 Table 1 은 환원된 분진의 첨가량에 따라 pH가 증가하여 180 g/L에서 pH는 5.2에 이른다. Mn, Ca, Mg, Na, K이온의 농도는 시료

**Table 1.** Concentration of the leached elements by 4N hydrochloric acid on the pulp density of the reduced dust.

(25°C, Unit : ppm)

addition amount of dust (g/L)	pH	Ca	Mg	Na	K	Si	Fe	Mn
150	1.3	797	320	185	1248	90	4517	88477
160	1.5	889	347	210	1343	64	4683	95085
170	3.3	1002	352	213	1481	17	747	96093
180	5.2	1051	374	217	1521	1	3	97071

**Table 2.** Concentration of the leached elements by 4N sulfuric acid on the pulp density of reduced dust. (25°C, Unit : ppm)

addition amount of dust (g/L)	pH	Ca	Mg	Na	K	Si	Fe	Mn
150	1.3	419	386	176	1298	122	327	90345
160	2.2	420	347	197	1347	169	323	92684
170	2.5	416	375	222	1420	387	334	93952
180	4.0	497	361	221	1631	303	0.1	95327

의 첨가량에 따라 비례적으로 증가되지만, Fe와 Si의 농도는 pH가 3이상이 되면서 낮아져 180 g/L에서는 1 ppm과 3 ppm 이었다.

황산으로 침출한 Table 2 에서 pH와 원소의 농도는 염산의 경우와 거의 같은 결과를 나타내었지만, Si가 170 g/L에서는 387 ppm, 180 g/L에서는 303 ppm으로 염산보다는 높게 나타난다. 그리고 Ca이온이 염산에서는 약 1,000 ppm이지만, 황산에서는 500 ppm미만이 침출되었다. 이처럼 황산에서 Ca이온의 용해량이 적은 이유는  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 의 용해도에 의해 Ca이온의 용존량이 제한되기 때문으로 보여진다.

시료의 첨가량이 늘어남에 따라 여액에 Fe와 Si이온의 양이 낮아지는 이유는 pH가 증가하므로  $Fe(OH)_3$ 가 침전하면서 Si이온이 공침되는 것으로 생각된다. 그러나  $Fe(OH)_3$ 의 공침에 의한 불순물의 제거는  $Fe^{3+}$ 의 농도가 목적물의 10배 이상이 필요하다고 한다.<sup>4)</sup> 따라서 황산으로 침출한 경우에 Si의 제거효과가 낮게 나타나는 이유는 황산에 의해 용해된 Fe의 양이 상대적으로 작기 때문으로 인정된다. 즉 시료의 농도가 150 g/L와 160 g/L에서 염산과 황산으로 침출된 Fe양을 비교하면 염산쪽이 황산보다 약 10배이상 많은 침출량을 보인다. 따라서 본 연구에서는 Si를 제거시켜야 하므로 염산을 침출용매로 택하였다.

4N의 염산용액에 180 g/L의 환원한 시료를 첨가하면 pH는 5이상이 되고  $Fe(OH)_3$ 가 생성되어 Fe, Si가 침전으로 제거된 약 10%의 망간침출액을 얻을 수 있게 된다. 따라서 이후의 모든 실험에는 이와 같은 조건으로 제조한 침출액을 사용하였다.

Table 3 은 상온의 염산침출액에 망간의 당량에 해당하는  $(NH_4)_2CO_3$ 를 첨가하여 침전된  $MnCO_3$ 를 여과하고 1000°C에서 소성한 후에 0.1N의 질산으로 수세한  $Mn_3O_4$ 의 순도를 나타낸 것이다. 결과적으로 Mg, Na, K의 제거 효과는 크지만 Ca는 soft ferrite용 고순도  $Mn_3O_4$ 의 규격을 만족하지 못하였다. 따라서  $MnCO_3$ 로 만들기 전에 침출액으로부터 Ca를 제거시켜야 함을 알 수 있었다.

Table 4 는 Mn, Ca, Mg의 탄산염과 불화물의 용해도적을 나타낸 것으로,  $MnCO_3$ 의 용해도적이  $CaCO_3$ 보

**Table 3.** Impurity amount of the precipitated  $MnCO_3$  and  $Mn_3O_4$  made from the extracting solution. (ppm)

	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O
$MnCO_3$	2250	38	651	65
$Mn_3O_4$	1950	41	281	29

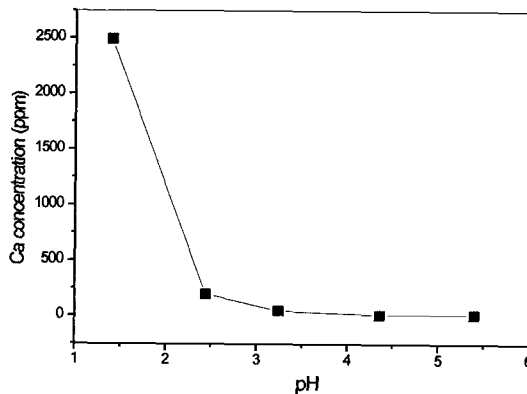
**Table 4.** Solubility product constants (Ksp) of Carbonates and Fluorides (25°C)<sup>5,6)</sup>

Element		Carbonate	Fluoride
Mn	Chemical Formula	$MnCO_3$	$MnF_2$
	Ksp	$2.24 \times 10^{-11}$	solubility : 10 g/L
Ca	Chemical Formula	$CaCO_3$	$CaF_2$
	Ksp	$4.96 \times 10^{-9}$	$1.46 \times 10^{-10}$
Mg	Chemical Formula	$MgCO_3$	$MgF_2$
	Ksp	$6.82 \times 10^{-6}$	$6.5 \times 10^{-9}$

다 작지만 약 200배정도의 차이밖에 나지 않기 때문에 고농도의 용액에서 Mn을 탄산염으로 회수하고자 할 때에는 다량의 Ca가 혼입되는 경향을 보이게 된다. 그러나  $MnF_2$ 의 용해도는  $CaF_2$ 나  $MgF_2$ 에 비해 매우 높으므로 침전에 의한 분리가 가능할 것이 예상된다. 따라서 침출액에서 불화물에 의해 Ca와 Mg를 제거하기 위하여  $NH_4F$ 를 사용하였다.

Fig. 1 은 상온에서 HCl과 NaOH로 pH가 조절된 각각의 수용액에  $CaF_2$ 를 6 g/L씩 첨가하고 3시간 교반한 후에 Ca의 용존량을 알아본 결과이다. 강산성에서는 용해도가 높지만 중성으로 됨에 따라 Ca의 용해도가 낮아져서 pH 4-6에서는 Table 4 에 제시된 Ksp로 계산한 값인 13.8 ppm과 거의 같은 값을 갖는다. 그리고 Fe에 의해 Si를 침전시킬 수 있는 pH와 Ca를 불화물로 침전시킬 수 있는 pH가 같을 수 있기 때문에 이후의 실험은 침출액의 pH를 4-6으로 하여 제거하고자 하였다.

Fig. 2 와 Fig. 3 은 분진의 염산침출액을 Mn농도



**Fig. 1.** Solubility of  $CaF_2$  on pH (25°C, 3 hrs)

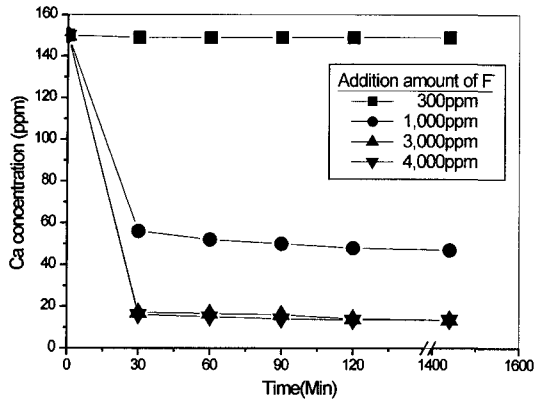


Fig. 2. Ca concentration in solution on  $F^-$  as time. ( $70^\circ C$ , Mn : 15000 ppm)

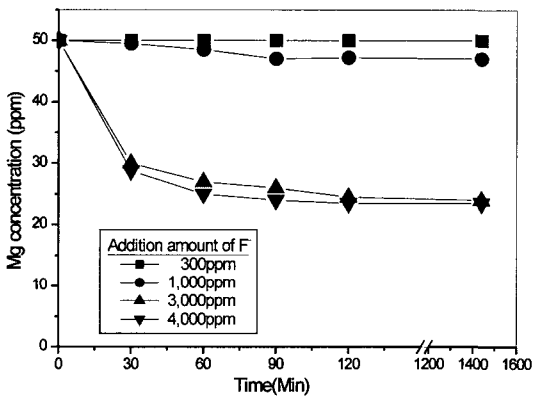


Fig. 3. Mg concentration in solution on  $F^-$  as time. ( $70^\circ C$ , Mn : 15000 ppm)

15,000 ppm이 되도록 희석한  $70^\circ C$ 의 용액에서  $NH_4F$ 의 첨가량에 따른 Ca와 Mg의 잔존농도를 보인다. 15000 ppm으로 희석한 이유는 Fig. 1의 실험으로부터 Ca가 약 13 ppm 존재하는 액으로 탄산염을 제조할 때 Mn과 Ca가 모두 탄산염으로 침전한다고 가정하면 Mn의 농도가 15000 ppm이상이 되어야만 soft ferrite의 순도에 적합한 Ca/Mn의 비를 만족시킬 수 있기 때문이다. 측정된 결과를 보면 Ca와 Mg의 당량인 300 ppm의 불소가 첨가되었을 때에는 변화를 거의 보이지 않았으나 첨가량이 증가됨에 따라 Ca, Mg의 용존량이 점차 감소하여 3,000 ppm이상을 첨가하게 되면 13.5와 25 ppm까지 낮아지고, 망간의 손실은 거의 측정되지 않았다. 그리고 Ca와 Mg가 감소되는 시간은 30분까지는 급격히 일어나고 이후 2시간까지도 약간의 감소를 나타냈다. 이와 같은 현상은 침전할 수 있는  $CaF_2$ 입자

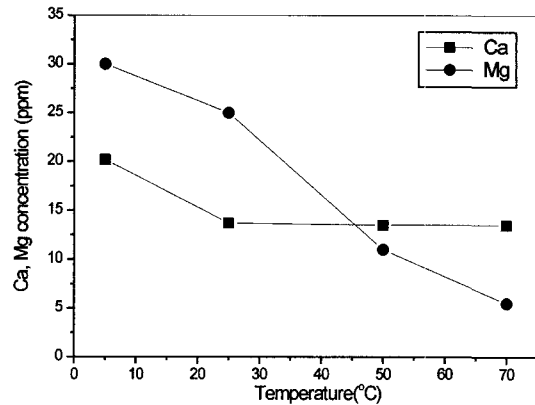


Fig. 4. Ca, Mg concentration at various temperature. (F 3.000 ppm, Mn:15000 ppm, 2 hrs)

의 성장에 시간이 필요하기 때문으로 생각된다. 불소를  $CaF_2$ 로 침전시켜 중량법으로 정량하는 경우에도,  $CaF_2$ 의 입자를 침전을 촉진시키기 위하여 탄산나트륨으로  $CaCO_3$ 와  $CaF_2$ 의 혼합침전물을 형성시키는 방법이 흔히 활용된다.<sup>7)</sup> 본 실험에는 불소를 투입하고 1일간 정 치시키면, 맑은 상징액과  $CaF_2$ 의 침전이 완전히 분리됨을 확인 할 수 있었다.

Fig. 4는 Mn을 15000 ppm으로 희석시킨 침출액에  $NH_4F$ 를 F가 3,000 ppm 되도록 첨가하고 4~ $70^\circ C$ 의 온도에서 2시간 익힌 여액에 Ca와 Mg의 용존량을 측정 한 결과이다. Ca의 용존량은  $25^\circ C$  이상에서는 거의 변화가 없지만 Mg이온의 용존량은 온도의 증가에 따라 현저히 감소하여  $70^\circ C$ 에서는 5.5 ppm까지 낮아졌다. 그러나 F이온이 3000 ppm일때에 Mg의 용존량을 Ksp로 계산하면 약 0.01 ppm이므로 온도증가에 따라  $MgF_2$ 의 침전시간이 빨라지지만 2시간에서도 침전반응은 완료된 것이 아니며  $MgF_2$ 의 침전시간은 익힘온도의 의존성이 크다고 할 수 있다.

Fig. 5는 침출액을 희석하여 Mn의 농도를 조절한 각각의 침출액에  $NH_4F$ 를 F가 3000 ppm되도록 첨가하여  $70^\circ C$ 에서 2시간 익힌 여액의 분석결과이다. 희석비율에 의해 Mn과 Ca, Mg의 초기농도가 높아지므로 반응후의 Ca와 Mg의 잔존량이 높아지지만, Mg의 증가폭이 Ca의 증가폭보다 낮음을 알 수 있다. 용액의 Ca, Mg, Mn이온들이 모두 탄산염으로 침전한다면 Mg/Mn비는 불순물의 허용치를 초과하지 않게 되나, Ca/Mn비는 20 g/L 이상이 되면 초과하게 되므로 침출액의 적절한 희석 비율은 Mn-15000 ppm으로 판단된다.

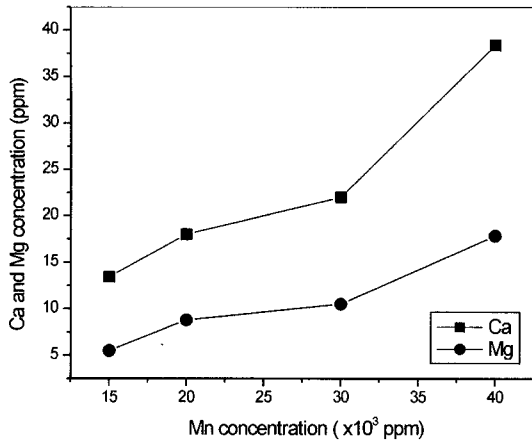


Fig. 5. Ca and Mg conc.(ppm) on Mn conc. ( $\times 10^3$  ppm). (70°C, F: 3,000 ppm, 2 hrs)

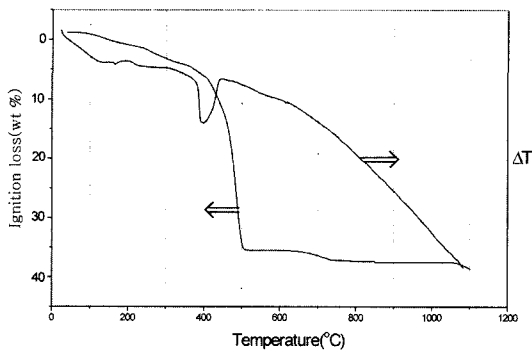


Fig. 6. TG-DTA curves of  $MnCO_3$  (10°C/min, in air)

$MnCO_3$ 의 제조에는 전술한 실험결과에 의해 Mn의 농도를 15000 ppm으로 희석한 침출액에 70°C에서 F가 3000 ppm이 되도록  $NH_4F$ 를 첨가하고 1일간 정지한 상정액을 사용하였다.

Fig. 6은 70°C에서 상기의 액에 1.5M( $NH_4$ )<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>수용액을 2 L/min의 유속으로 Mn의 당량만큼 첨가하고 2시간 동안 반응시켜 제조된  $MnCO_3$ 의 TG-DTA곡선으로 400°C에서 CO<sub>2</sub>의 해리가 일어나 산화물이 생성됨을 알 수 있다.

탄산염을 사용하여  $Mn_3O_4$ 를 제조할 때에는 950°C 이상의 소성이 필요함이 알려져 있다.<sup>8)</sup> 그러나 이와 같은 소성으로 산화물을 제조할 때에는 소결에 의한 입도의 증가를 피하기 어렵다. 본 연구에서는 소결이 일어나더라도 가능한 낮은 입도의 산화물 분말을 얻기 위하여 탄산염을 제조할 때에 비교적 고농도의( $NH_4$ )<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>수용액을 빠른 유속으로 첨가하여 생성되는 탄산염의 입도

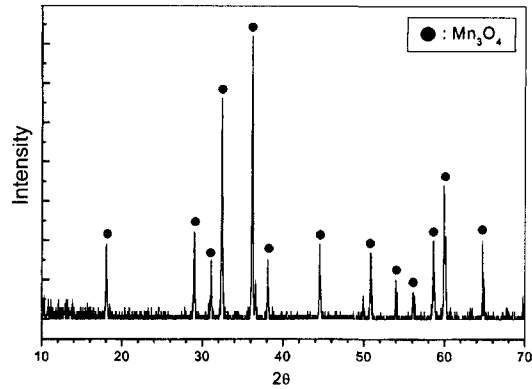


Fig. 7. XRD pattern of  $Mn_3O_4$  manufactured by roasting of  $MnCO_3$  at 1000°C for 2 hrs.

Table 5. Composition of the manufactured  $Mn_3O_4$ . (ppm)

Element	Mn	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	SiO <sub>2</sub>
Content	71.6%	82	320	99	210	60
limit of Impurity	>70%	1000	1500	100	500	100

를 줄이려 하였다. 온도를 70°C로 높인 이유는 예비실험 결과로부터 입도를 줄이기 보다는 망간의 회수율을 높이기 위한 목적이 크다. Fig. 7은 상기의 탄산염을 1000°C에서 2시간 소성하여 제조된 산화물의 XRD결과로서 모두  $Mn_3O_4$ 임을 알 수 있으며, 입도분석결과로는 median size가 8.2  $\mu m$ 로 측정되었다.

Table 5는 상기의  $Mn_3O_4$  분말을 0.05N의 질산수용액으로 수세한 후의 성분을 분석한 결과로서 Mn의 함량이  $Mn_3O_4$ 의 이론값인 72%에 근접한다. 따라서 망간산화물의 순도를 계산하면 99%이상의 순도를 갖으며 soft ferrite용  $Mn_3O_4$ 의 순도를 충분히 만족한다고 할 수 있다.

#### 4. 결 론

중저탄소페로망간을 제조하는 AOD공정의 bag filter에 포집되어진 분진으로부터 soft ferrite용 고순도 망간산화물을 제조하기 위하여, 망간을 침출하고 불화물을 이용하여 침출액의 Ca를 침전으로 제거한 후에  $Mn_3O_4$  분말을 제조한 실험결과는 다음과 같다.

1. 분진을 활성탄과 혼합하고 환원배소하여 MnO로 만든 시료를 상온의 4N 염산용액에 180 g/L 첨가하면 용액의 온도가 상승하고 pH가 5이상이 된다. 이를 여과하면 Fe, Si가 침전으로 제거된 망간

- 농도 약 10%의 침출액을 얻을 수 있다.
2. Mn의 농도를 15000 ppm이 되도록 희석한 70°C의 침출액에  $\text{NH}_4\text{F}$ 를 F가 3000 ppm이 되도록 첨가하고 1일간 정치하면 Ca가 약 14 ppm까지 침전으로 제거된 액을 얻을 수 있다.
  3. 상기의 침출액에 70°C에서 1.5M( $\text{NH}_4$ ) $_2$ CO $_3$ 용액을 2 L/min의 유속으로 Mn의 당량만큼 첨가하여 MnCO $_3$ 를 얻었으며, 이를 1000°C에서 2시간 소성하면 median size가 8.2  $\mu\text{m}$ 인 Mn $_3$ O $_4$  분말을 얻을 수 있다. 이렇게 제조한 망간산화물은 99%이상의 순도를 가지며 soft ferrite용 고순도 Mn $_3$ O $_4$  분말의 규격을 만족한다.

## 후 기

본 연구는 1999년도 인하대학교 교내연구비의 지원으로 이루어 졌으며 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 Korean Inst. of Resources Recycling 8(3), 9-17 (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 9(1), 24 (2000).

3. 李桂承, 金亨錫, 宋泳俊, 申康浩, 金胤彩, 趙東星 : “窒酸과 活性炭에 의한 페로망간製造 粉塵의 망간浸出” J. of The Korean Inst. of Resources Recycling 9(4), 44-49 (2000).
4. 박문경 외 : “非鐵金屬製鍊” 英志文化社, 197 (1982).
5. David R. Lide : “CRC Handbook of Chemistry and Physics” CRC Press, 8-39 (1990).
6. 日本化學會編, “化學便覽 基礎編 II”, 丸善株式會社, 783-784 (1973).
7. Haszeldine, R. N. and Sharpe, A. G. : “Fluorine and its compounds”, London, Methuen, 16 (1951).
8. Korea patent : “자성체 첨가용 감마형 이산화망간의 제조방법”, Application number : 86-10796.

### 崔宰碩



- 인하대학교 자원공학과 공학사
- 인하대학교 자원공학과 공학석사
- 현재 한국건설자재시험연구원 연구원

### 韓基天



- 인하대 자원공학과 공학사
- 인하대 자원공학과 공학석사
- 현재 한국지질자원연구원 자원활용 연구부

### 申康浩



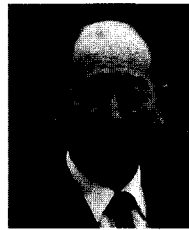
- 인하대학교 자원공학과 공학석사
- 인하대학교 자원공학과 공학박사
- 현재 삼척대학교 자원공학과 교수

### 李桂承



- 인하대학교 자원공학과 공학사
- 인하대학교 자원공학과 공학석사
- 현재 인하대학교 자원공학과 박사과정

### 趙東星



- 인하공과대학 대학원 공학석사
- 인하대학교 대학원 공학박사
- 현재 인하대학교 자원공학과 교수