

## 廢酸의 精製 技術 및 噴霧 焙燒法에 의한 複合 酸化物과 Mn-Ferrite 粉末의 製造

俞栽根\* · 金鼎奭\* · 閔丙求\*\* · 成樂逸\*\*

\*湖西大學校 材料工學科, \*\*三洋産業 株式會社

## Purification of Waste Acid and Manufacture of Complex Oxide and Mn-Ferrite Powder by Co-Roasting Process

Jae-Keun Yu\*, Jeong-Seog Kim\*, Byeong-Goo Min\*\* and Nak-II Sung\*\*

*\*Department of Materials Engineering, Hoseo University*

*\*\*SamYang Industries Co., LTD*

### 요 약

본 연구의 목적은 분무배소법에 의해 조성과 입도분포가 매우 균일하고 고순도인 Fe 산화물과 Mn 산화물의 복합산화물 또는 Mn 페라이트 분말을 제조하는데 있다. 본 연구에서는 우선 염산 용액에 SiO<sub>2</sub>, P, Al, Ca, Na 등의 불순물들을 다량 함유하고 있는 Fe와 Mn 성분을 정해진 조성으로 용해시킴으로써 분무배소의 원료용액을 제조하였다. Na와 Ca를 제외한 대부분의 불순물들은 원료 산 용액의 pH를 약 3 이상으로 유지시킴으로써 공침현상에 의해 효과적으로 제거되었으며 Na와 Ca 성분은 분말제조 후 수세에 의해 제거가 가능하였다. 반면 PVA, resin amine 등의 고분자 응집제들은 불순물 제거에 거의 효과가 없는 것으로 확인되었다. 본 연구에서는 불순물들이 효과적으로 제거된 정제된 산 용액을 노즐을 이용하여 고온의 배소로 내로 분무시킴으로써 Fe 산화물과 Mn 산화물의 복합산화물 또는 Mn 페라이트 분말을 제조하였다. 이때 생성된 분말들은 매우 균일하게 혼합되어 있었으며, 배소로 내에서의 반응온도가 증가할수록 생성된 분말의 입도는 증가하였다.

**주제어:** 분무배소, 입도분포, 복합산화물, 공침, 배소로.

### ABSTRACT

The purpose of this study is to produce high purity composite powder composed of Fe-oxide, Mn-oxide and Mn-ferrite having superior homogeneity in composition and particle size distribution by co-roasting process. Binary component metal (Fe, Mn) chloride solutions were produced by dissolving mill scale and ferro-manganese alloy in hydrochloric acid. These chloride solutions contained the impurities such as SiO<sub>2</sub>, P, Al, Ca and Na, which were originated from the Fe/Mn source materials. The neutralization and polymeric coagulant method were adopted to refine the hydrochloric liquor. When pH is far below the isoelectric point (pH 2-3), the SiO<sub>2</sub> was the most effectively reduced element, while other impurities remained unchanged. By increasing pH above 3, most of the impurities could be reduced effectively due to the co-precipitation reaction. The polymeric coagulants such as poly vinyl alcohol, resin amine and ammonium molybdate were found to have no effect on the purification under the conditions adopted in this study. The refined hydrochloric complex liquor was fed into the spray roaster designed by the authors. The produced oxide powders were confirmed to be mixtures of Fe-oxide, Mn-oxide and Mn-ferrite. The powders were homogeneously mixed and the particle size increased steeply with increasing co-roasting temperature.

**Key words:** Co-roasting, Particle size distribution, Composite powder, Co-Precipitation, Spray roaster

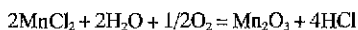
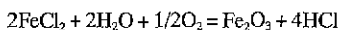
\* 1998년 7월 13일 접수, 9월 2일 수리

\* E-mail: jkyou@dogsuri.hoseo.ac.kr

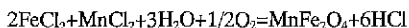
## 1. 서 론

현재 철강의 산세는 약 90% 이상이 염산 산세법<sup>1,2)</sup>을 채택하고 있으며, 염산 산세에서 발생한 폐산을 고온의 반응로에서 열분해시킴으로써 염소 가스와 산화철( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ )이 생성된다. 여기서 발생하는 염소 가스는 물에 흡수시켜 염산으로 재생하여 산세공정에 재투입하게 되며, 산화철은 hard ferrite 및 soft ferrite의 원료로 이용된다.<sup>3)</sup>

한편 산화철을 이용한 soft ferrite의 제조는 주로 고상 반응법<sup>4,5)</sup>에 의해 이루어져 왔다. 특히 고상 반응법은 제조 공정의 경제성으로 인하여 Mn-Zn ferrite 및 Ni-Zn ferrite 등의 제조에 널리 이용되고 있다. 그러나 이 방법은 혼합 등의 모든 과정이 고체 상태에서 이루어지기 때문에 정밀하고, 고 기능성 부품의 제조에 기술적 한계가 있고, 이에 따라 새로운 분말 제조방법에 대한 요구가 증대되고 있다. 일반적으로 고 품위의 ferrite 분말을 제조하기 위해서는 구성 성분들을 용액 상태에서 균일하게 혼합하여 복합 폐산을 제조한 다음 고온의 반응로에서 고상화시키는 방법이 효과가 큰 것으로 알려져 있다. 이 방법 중 가장 보편적으로 이용되는 것은 spray co-roasting법<sup>6,7)</sup>이다. 이 방법은 고상 반응법에서는 필수적인 과정들인 고상 분말들의 혼합과 하소에 의한 반응 및 이의 분쇄를 통한 분말 제조의 과정들을 생략시킬 수 있는 공정상의 장점을 가지고 있다. Mn-ferrite 제조의 경우에는 폐산 내에 정해진 조성에 해당하는 Mn source를 첨가하여 복합폐산을 제조한 다음 특수 nozzle을 사용하여 고온의 반응로 내부로 폐산을 분무시켜 열분해를 일으킴으로써 제조할 수 있다. 이때 고상화되는 열분해 화학반응은 다음과 같이 나타낼 수 있다.



복합폐산이 열분해되어 ferrite가 직접 형성되는 경우에는 다음과 같이 나타낼 수 있다.



이 식들에서 나타난 바와 같이 Mn-ferrite가 형성되기 전 단계의 온도 조건에 따라 산화물의 형태가 다르게 된다.<sup>8)</sup> 일반적으로 약 800°C 이하에서는  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 와  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ 가 분리된 상태를 나타내고 약 1000°C 이상에서는 spinel 상이 나타나며 약 1200°C 이상에서는 완전한 Mn-ferrite가 형성된다고 알려져 있다.

한편 Co-spray roasting 방법을 이용하여 고 품위의 복합산화물 또는 Mn-ferrite 분말을 제조하기 위해서는 우선 복합

폐산 내에 들어있는  $\text{SiO}_2$ , P, Ca, Al 등의 불순물들이 효과적으로 제거되어야만 한다. 일반적으로 냉연공장의 산세 공정에서 발생하는 산세 폐액 내에는  $\text{SiO}_2$ , Al, Ca, Na, P 등의 불순물들이 함유되어 있기 때문에 정제과정을 거치지 않은 폐산을 직접 ferrite 원료로 사용하는 경우에는 결정의 조대화, 전기 저항 및 투자율의 감소 등 생성된 ferrite의 전기, 자기적 특성의 저하가 수반된다.<sup>10)</sup> 또한 이러한 불순물들은 Fe 및 Mn의 공급원인 mill scale 및 ferro-Mn 등에도 다량 함유되어 있을 뿐 아니라, 복합폐산 내에 존재하는 불순물들은 대부분 이온상태로 존재하기 때문에 배소 후에도 대부분이 생성된 분체 내에 잔류하게 된다. 일반적으로 고상상태에서의 불순물 제거는 매우 어렵기 때문에 복합폐산 내의 불순물들은 액상상태에서 제거되어야 한다. 액상상태에서의 불순물 제거방법으로는 분별결정에 의한 방법, 고분자 응집제에 의한 방법, 활성탄 흡착에 의한 방법, pH 조절을 통한 공침에 의한 방법<sup>11)</sup> 등 여러 방법들이 제시되고 있다.

본 연구의 목적은 공통분부 배소법에 의해 조성 및 입도 등이 균일한 고순도의 Mn-ferrite 및 Fe와 Mn의 복합 산화물을 제조하는데 있다. 이를 위해 본 연구에서는 첫 단계로 고순도의 복합폐산의 제조에서 pH 조절에 의한 공침 현상 및 고분자 응집제를 이용한 불순물 제거방법의 효과에 대해 연구하였으며, 다음 단계로는 정제과정을 거쳐 제조된 복합폐산을 이용하여 공통분부 배소방법에 의해 Mn-ferrite 또는  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 와  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ 의 혼합 복합산화물을 제조하였으며 반응조건에 따르는 생성분말들의 특성에 대해 연구하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 복합폐산의 제조

8~36% HCl 용액에 정해진 양의 Fe와 Mn 성분을 용해시킴으로써 인위적으로 복합폐산을 제조하였다. 또한 폐산 용액에 정해진 양의 순수한 Mn 및 Ferro-Mn을 첨가하여 용해시킴으로써 복합폐산을 제조하였으며 이때 사용된 Fe와 Mn의 원료는 카보닐 철, 순철 스크랩, mill scale, 99.9% 순도의 Mn 및 Ferro-Mn 이었다.

### 2.2. 공침반응에 의한 불순물 제거

복합폐산의 pH조절은 카보닐 철분, 순철스크랩, mill scale, Ferro-Mn 및 암모니아수( $\text{NH}_4\text{OH}$ )로 하였다. 주어진 pH로 조절한 후 2시간 동안 교반시켰으며 24시간 동안 상온에서 방치시킨 후 여과과정을 실시하였다. 여과지는 Toyo filter paper 5A를 사용하였으며 여과과정을 3회 실시하였다. 이 후 시료를 채취하였으며 ICP로 분석하여 각 성

분들의 농도를 측정하였다.

### 2.3. 응집제에 의한 불순물 제거

본 연구에서 사용한 응집제는 비이온성 고분자 응집제인 싸이나미드 사의 MPA(Modified Polyacril Amide), C-517, poly vinyl alcohol, poly resin amine 및 ammonium molybdate이었다. 시약급의 ammonium oxalate는  $Ca^{2+}$  이온의 제거를 목적으로 첨가하였으며, 그 외에 stearic acid를 사용하였다. 폐산 또는 복합폐산의 온도를 40~50°C로 유지시킨 후 정해진 조성의 응집제를 첨가하여 최대 5시간 동안 교반시켰으며 24시간 동안 상온에서 방치시킨 후 여과과정을 실시하였다. 여과지는 Toyo filter paper 5A 또는 5C를 사용하였으며 여과과정을 3회 실시하였다. 이 후 시료를 채취하였으며 ICP로 분석하여 각 성분들의 농도를 측정하였다.

### 2.4. 복합폐산을 분무하는 nozzle의 설계 및 제조

본 연구에서 사용된 nozzle은 용액을 미립화시키기 위한 이류체 형태로 전체를 titanium으로 제작하였으며 고온에서 견딜 수 있도록 냉각 system을 부착하였다. 용량은 시간 당 최대 1.8 l의 분사가 가능하고 공기압은 최대 5 kg/cm<sup>2</sup>로 5 ml/min의 유속으로 분사하였으며, nozzle tip의 직경은 0.3 mm와 0.6 mm의 2종류로 제작하였으며 이를 바탕으로 nozzle tip의 직경이 복합산화물의 형성에 미치는 영향을 조사하였다.

### 2.5. 실험실적 규모의 roaster 설계 및 제작

Fig 1에 나타낸 본 실험장치는 복합 산화물 또는 Mn-Ferrite가 직접 생성되고 분리되는 부분이며, 반응기체들을 정화시키기 위한 scrubber 및 중화조 등을 포함하고 있다. 따라서 본 장치는 다음의 3부분으로 구성되어 있다.

#### 2.5.1. 원료 분무 system 및 반응 베소로

원료용액인 복합 폐산을 정량화학 펌프를 통하여 5 mm/

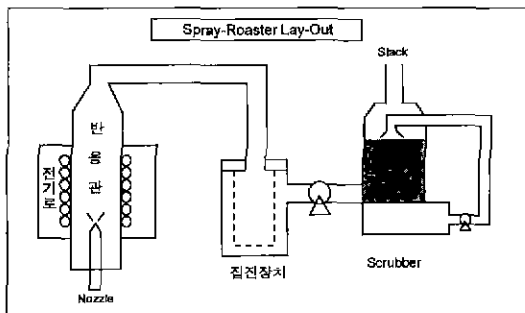


Fig. 1. Spray roasting equipments.

min의 유속으로 nozzle의 한쪽 입구를 통하여 공급하고 air compressor로부터 압축된 공기를 3 kg/cm<sup>2</sup>의 압력으로 nozzle의 다른 쪽 입구로 투입시킴으로써 용액을 미립화하여 로의 하부에서 상부를 향하여 분무하였다. 본 실험장치의 반응 베소로는 3개의 로를 결합한 3 zone type의 tube furnace로서 로 내 온도는 최고 1200°C에서 작동이 가능하였다. 각 로마다 PID 60 Segment Controller를 사용하여 용액의 분무 중에도 온도 편차를 ±10°C 이내로 조절하였다. 반응관은 외경이 161 mm, 내경이 155 mm, 길이가 1700 mm인 석영관을 사용하였으며, 외부에서 공기를 로 안으로 추가로 주입할 수 있도록 공기 유입 system을 별도로 설치하여 산소농도를 조절할 수 있게 하였다 또한 반응 베소로 하부에는 받침판을 설치하여 로 안에서 생성된 분말들이 낙하되는 경우 이를 회수할 수 있도록 하였다. Nozzle을 통하여 미립화된 원료 용액을 반응온도 700, 800, 900 및 1000°C에서 열분해시켰다. 반응온도가 너무 낮은 경우 또는 원료 용액의 유속이 빠른 경우에는 복합 산화물 이외의 철 염화물들이 생성될 수 있기 때문에 이를 고려하여 반응 온도를 결정하였다. Nozzle tip의 크기가 복합산화물 생성에 미치는 영향을 고찰하기 위해 tip의 직경이 0.3 mm와 0.6 mm인 경우에 대하여 같은 공기압으로 용액을 분사하였으며 그 결과 생성물의 조성에는 거의 차이를 발견할 수 없었다. 로의 상부와 연결된 반응관의 상부에서부터는 304 stainless관을 통하여 분말 포집장치로 연결하였으며 Cl<sub>2</sub> 가스의 응축을 방지하기 위하여 관 전체의 온도를 heating tape를 사용하여 300°C 정도로 유지시켰다.

#### 2.5.2. 생성된 분말을 포집하기 위한 filter

로의 하부에 설치되어 있는 nozzle을 통하여 분무된 원료 용액은 미립화된과 동시에 유입되는 공기 압력과 filter 뒤쪽에 설치되어 있는 suction blower에 의해 flow를 형성하여 생성된 분말 포집장치인 filter 내로 유입된다. 이 filter 내부에는 생성된 분말을 포집하기 위한 직경이 270 mm, 길이가 320 mm인 304 stainless steel 재질의 bucket이 설치되어 있으며 측면에는 일정 크기로 연속적으로 punching이 되어 있으며 탈착이 용이하게 제작되었다. 이 bucket의 외부를 400 mesh의 stainless 망으로 3회 감아 사용하였으며 bucket 내부로 흡입된 생성가스와 분말들 중에서 분말들은 망에 걸리고 생성가스만이 scrubber로 유입되게 하였다. 이 장치에 의해 약 1 l의 용액을 분사하는 경우 100 g 이상의 분말을 채취할 수 있었다. 이때 filter 내부에 Cl<sub>2</sub> 기체의 응축을 방지하기 위하여 filter의 외부를 heating tape로 감아 300°C 정도를 유지하였다.

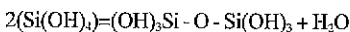
#### 2.5.3. Scrubber 및 중화조

생성된 반응기체와 분말들이 filter를 거친 후에는 대부분의 분말은 stainless 망에 흡착되지만 반응기체와 아주 미세한 분말들은 망을 통과하여 배출된다. 이를 그대로 대기 중으로 방출하면 공해문제를 유발하므로 scrubber를 통과하게 하였다. 즉 배출되는 반응기체 중에서 미세분말과 HCl 기체를 제거하기 위하여 안개식 분무가 가능한 nozzle을 사용하여 물을 분무시키게 된다. 이에 따라 대부분의 Cl<sub>2</sub> 기체는 HCl용액으로 되어 scrubber 하단에 위치한 bath에 유입된다. Scrubber의 크기는 직경이 300 mm, 높이가 1500 mm로서 반응로에서의 배출가스의 부피보다 큰 용적으로 제작되었으며 분무 가능한 용량은 시간당 최대 10 l이다.

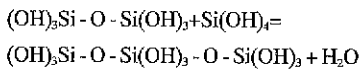
### 3. 실험결과 및 고찰

#### 3.1. 폐산을 이용한 복합폐산 제조 및 정제 검토

SiO<sub>2</sub>는 수중에서 일반적으로 SiO<sub>2</sub> · nH<sub>2</sub>O로 표기되는 규산으로 존재하며 강산성영역에서는 중합(polymerization)반응이 빠르게 진행되어 수 백 Å 정도 크기의 규산 콜로이드로 생성되는 것으로 알려져 있다. 폐산 중의 규산은 서서히 중합이 진행되어 1 μm~수 μm 이상의 flock까지 성장하게 된다. 즉 SiO<sub>2</sub>는 최초 수 Å 정도 크기의 mono 규산(Si(OH)<sub>4</sub>) 및 그 일부가 용해하여 생성된 규산이온 Si(OH)<sub>3</sub><sup>-</sup>로써 존재하지만 시간의 경과에 따라 mono 규산이 서서히 중합해서 불용성의 규산 polymer를 형성하게 된다. Mono 규산은 용액의 염기도가 산성이 되면 열역학적으로 불안정하여 최소 표면 에너지 상태로 전환하기 위해 2분자가 축합하여 이규산(disilicic acid)을 형성하게 된다. 즉



이때 생성된 이규산은 다시 한 분자의 mono 규산과의 축합 반응에 의해 삼규산을 형성하게 된다. 즉



이 반응에 의해 생성된 삼규산은 탈수되어 SiO<sub>2</sub>를 형성하게 된다.

위에서 나타난 축합반응은 H<sup>+</sup> 이온에 의하여 크게 촉진되는 것으로 수소 이온이 많아질수록 즉 pH가 감소할수록 단분자의 규산은 고분자의 다중산으로 축합하여 침전에 이르게 되는 것이다.

중합과정을 거쳐 규산 colloid로 성장된 미립자는 여과조작에 의해 쉽게 제거될 수 있지만 Si(OH)<sub>4</sub><sup>2-</sup> 형태의 용존 규산 이온은 여과에 의해 제거될 수 없는 형태로서 산화철 제

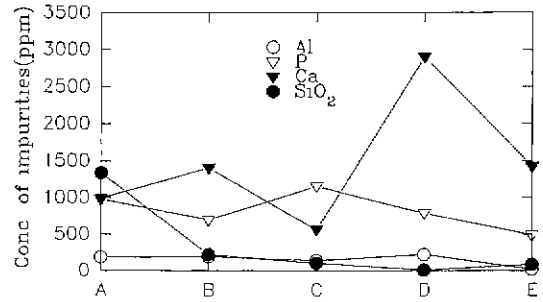


Fig. 2. The effect of impurity removal with the concentration of HCl solution.

- A: 8% HCl solution, pH=0
- B: 23% HCl solution, pH=-0.8
- C: 35% HCl solution, pH=-0.75
- D: 35% HCl solution, pH=-1.1
- E: 35% HCl solution, pH=+3

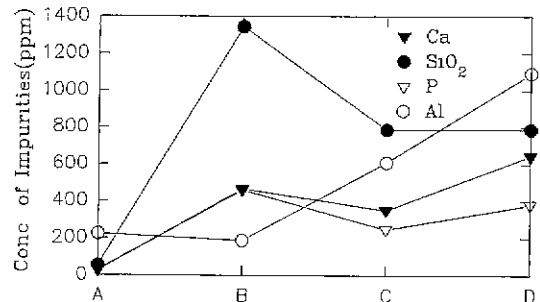
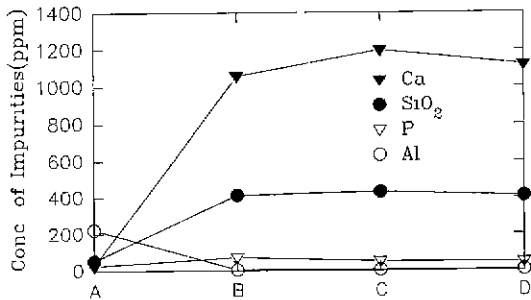


Fig. 3. The effect of impurity removal with the addition of Ferro-Mn or iron-scrap.

- A: Purified waste acid
- B: 8% HCl solution, pH=0 (Ferro-Mn addition)
- C: 8% HCl solution, pH=2.5 (Iron-scrap addition)
- D: MPA addition, 20 ppm

조시 불순물로서 산화철과 함께 나타내게 된다. 따라서 생성되는 복합 산화물 또는 ferrite 내의 실리카 함량을 저하시키기 위해서는 폐산용액 상태에서 가열 및 농축과정 등을 통해 용존 이온상 규산의 축합을 촉진시켜 가능한 많은 규산 colloid 입자 형태로 생성시킨 후 효과적인 여과방법에 의해 제거하여 정제된 용액을 분무배소에 투입하여야 한다.

염산 수용액의 농도 및 ferro-Mn의 첨가량을 변화시켜 pH를 조절한 복합폐산 내의 SiO<sub>2</sub> 양을 분석하여 Fig. 2에 나타내었다. 불순물의 양은 Fe와 Mn을 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 MnO의 무게 합으로 각 불순물의 무게를 나누어 계산하였으며, Si는 SiO<sub>2</sub>로 환산하여 계산하였다. SiO<sub>2</sub> 양은 이론적으로 예측되는 것과 같이 염산의 농도가 높을수록, pH가 낮을수록 감소하였다. Fig 3의 A는 국내 P사의 냉연 공정에서 배출된 정제된 농축폐산 내의 불순물을 나타낸 것이며, 본 실험에

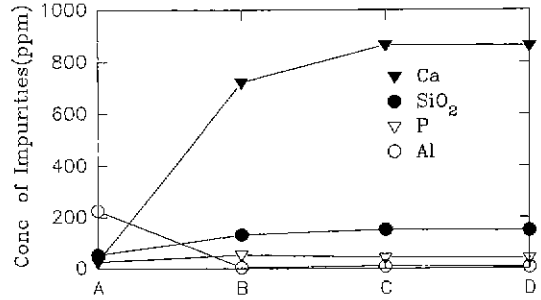


**Fig. 4.** The effect of impurity removal with the pH control in 8% HCl solution.  
 A: Purified waste acid  
 B: 8% HCl solution, pH=5.4 (Ferro-Mn and iron-scrap addition)  
 C: Oxidation (HNO<sub>3</sub> 10cc), pH=4 (Iron-scrap addition)  
 D: Resin amine 20 ppm, Temp.: 60~80°C

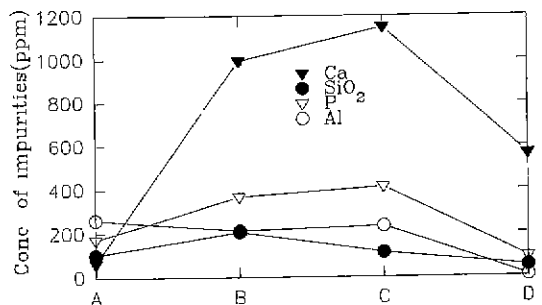
서 정제한 복합 염산수용액 내의 불순물 양과 비교하기 위해 표시하였다.

Fig. 3과 4는 8% 염산 수용액을 사용하여 Ferro-Mn 분말을 용해시킨 후 순철스크랩 철분을 사용해 pH를 조절한 경우이다. Fig. 3에서와 같이 pH를 2.5로 조절한 경우 Al은 전혀 제거되지 않으나, 4.0~5.3으로 조절한 Fig. 4의 경우에는 정제된 농축폐산 내의 Al 함량보다 약 1/10 정도로 감소하였다. P의 값도 pH가 2.5에서는 제거되지 않으나 4.0~5.3의 경우에는 크게 감소하였다. SiO<sub>2</sub>도 pH가 4.0~5.3인 경우가 2.5인 경우보다 크게 감소하였으나, 정제된 농축 폐산내의 SiO<sub>2</sub>양보다는 매우 큰 값(약 10배)을 보였다. 이때 pH 조절에 의해 SiO<sub>2</sub>, P 및 Al이 크게 감소되는 이유는 pH가 2.5 정도부터 생성되는 것으로 알려진 Fe(OH)<sub>3</sub>와 pH가 4 부근에서 형성되는 Al(OH)<sub>3</sub>에 의한 표면 흡착 또는 흡착의 영향에 의한 침전현상으로 판단된다. 일반적으로 금속 이온의 용해도는 용액 내의 수소 이온 즉, pH에 따라 다르게 되므로 상이한 용해도를 가진 금속이온을 적정 pH로 조절하면 특정 금속 이온을 제거할 수 있게된다. 즉 pH가 4 이상에서는 Al이 산화물 형태로 침전물을 형성함으로 Al의 효과적인 제거가 가능할 것으로 사료되며, 실제 결과에서도 Al은 매우 낮은 값을 나타내었다. 그러나 Ca은 용액의 pH를 9 이상으로 유지시켜야 산화물 형태로 침전되므로 pH 조절에 의한 제거는 어렵다고 판단되며, 실제 실험에서도 Ca는 거의 제거되지 않았음을 알 수 있다.

Fig. 5와 6은 각각 20% 및 23% 염산 수용액에 Ferro-Mn을 용해한 후 순철 스크랩이나 카보닐 철분을 사용해 pH를 조절하여 불순물을 정제한 결과를 나타낸 것이다. Al은 pH가 1이나 2.8인 경우 모두 10 ppm 이하로 제거되



**Fig. 5.** The effect of impurity removal with the addition of Ferro-Mn or iron-scrap.  
 A: Purified waste acid  
 B: 20% HCl solution, pH=-0.2 (Ferro-Mn addition)  
 C: Oxidation (HNO<sub>3</sub> 6cc), pH=1.2 (Iron-scrap addition)  
 D: Resin amine 30 ppm, pH=1.1 (Iron-scrap addition)



**Fig. 6.** The effect of impurity removal with the addition of Ferro-Mn or iron-scrap.  
 A: Purified waste acid  
 B: 23% HCl solution, pH=-0.9 (Ferro-Mn addition)  
 C: Oxidation (HClO<sub>4</sub> 10cc), filtering  
 D: Iron-carbonyl addition, pH=2.8

었고, P도 40~90 ppm 범위 내로 제거되었다. SiO<sub>2</sub>는 pH를 1정도로 조절한 Fig. 5의 경우가 8% 염산 수용액을 사용한 Fig. 3과 4의 경우(400~1400 ppm) 보다 상당히 낮은 값(≈140 ppm)으로 제거되었으나 정제된 농축 폐산보다는 높은 값을 보였다. 반면, 23% 염산 수용액을 이용해 pH를 2.8로 조절한 Fig. 6의 경우 SiO<sub>2</sub> 양은 40~50 ppm으로 낮아졌다. 한편 위의 결과들에서 Ca은 Ferro-Mn이나 철 스크랩, mill scale 등에 들어있는 Ca이 용해된 것으로 pH 조절에 의해서는 제거되지 않는 것으로 판단된다. 또한 불순물 제거 목적의 MPA와 resin amine을 소량인 20~30 ppm 첨가하였으나 이들의 효과는 매우 미미한 것으로 판단된다.

Fig. 7, 8 및 9는 35% 염산 수용액에 Ferro-Mn을 용해한 후 추가적으로 Ferro-Mn 혹은 기타 철분으로 pH를 1이하로 조절하여 불순물을 정제하였다. 이들 결과에서 공통적인

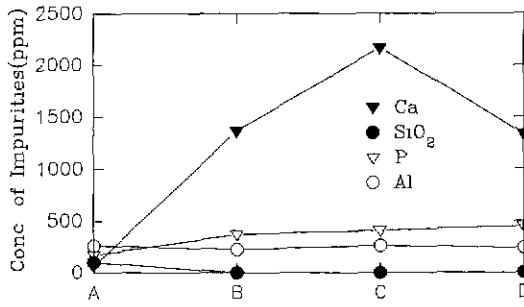


Fig. 7. The effect of impurity removal with the pH control in 35% HCl solution.

- A: Purified waste acid
- B: 35% HCl solution, pH=-1.1 (Ferro-Mn)
- C: Oxidation (HClO<sub>4</sub>, 10cc), aging (9 hrs), pH=-0.9
- D: Stearic acid 200 ppm

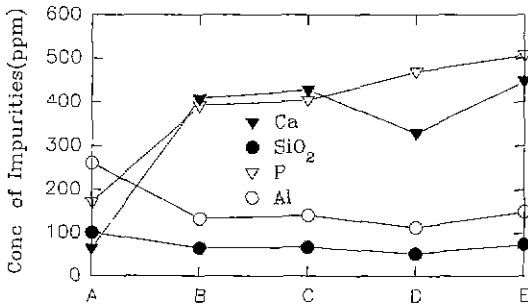


Fig. 8. The effect of impurity removal with the oxidation treatment and addition of stearic acid in 35% HCl solution.

- A: Purified waste acid
- B: 35% HCl solution, pH=-2 (Ferro-Mn)
- C: Oxidation (HClO<sub>4</sub>, 10cc), aging, pH=-1.4
- D: stearic acid 200 ppm, pH=-0.53
- E: PVA, MPA 50 ppm, pH=-0.41

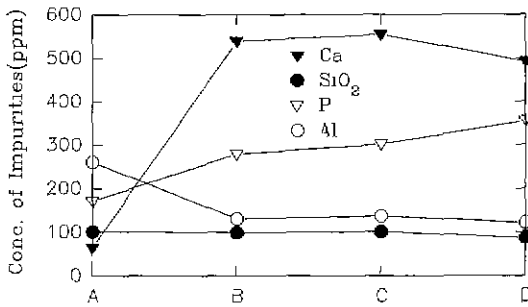


Fig. 9. The effect of impurity removal with the addition of Ferro-Mn in 35% HCl solution.

- A: Purified waste acid
- B: 35% HCl solution, pH=1.3 (Ferro-Mn)
- C: Oxidation (HClO<sub>4</sub>, 20cc), aging, pH=-1.1
- D: stearic acid 200 ppm, PVA, MPA 50 ppm

사실은 35%의 고농도 염산 수용액을 사용한 경우 SiO<sub>2</sub>의 축합 반응이 촉진되어 SiO<sub>2</sub>의 함량은 정제된 농축염산 내 SiO<sub>2</sub> 양과 비슷하거나 그 이하로 제어할 수 있다는 것이다. 그러나 pH가 1이하인 조건에서는 P, Al, Ca 등 어느 불순물도 제거되지 않았다. 한편 Ferro-Mn이 용해된 염산 수용액에 HClO<sub>4</sub>를 첨가하여 염산 수용액을 산화처리를 하고, 잠 시간(5~12시간)을 숙성시킨 후 여과하여 SiO<sub>2</sub>, P, Al, Ca 등의 제거 효과를 조사하였다. HClO<sub>4</sub>를 이용한 산화처리 조건이나 본 연구에서 행한 숙성 조건에서는 이들 불순물들에 대한 제거 효과가 나타나지 않았다. 또한, 염산 수용액의 pH를 약 -1로 조절한 조건에서 온도를 상온~80°C 범위에서 변화시켜 MPA, stearic acid, poly resin amine 등의 응집제를 첨가하였으나, 본 실험의 조건에서는 이들의 불순물 제거 효과는 없었다.

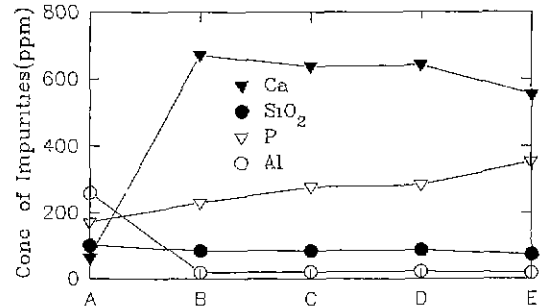


Fig. 10. The effect of impurity removal with the pH control in 35% HCl solution.

- A: Purified waste acid
- B: 35% HCl solution, pH=3 (Ferro-Mn)
- C: Oxidation (HClO<sub>4</sub>, 20cc), aging, pH=-1.1
- D: PVA, MPA 30 ppm, pH=-1.3
- E: stearic acid 200 ppm, pH=-1.4

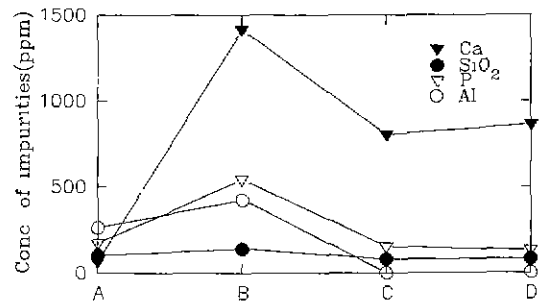


Fig. 11. The effect of impurity removal with the pH control in 35% HCl solution.

- A: Purified waste acid
- B: 35% HCl solution, pH=-3 (Mill scale and ferro-Mn)
- C: pH=2.8 (Ferro-Mn), aging for 10hrs
- D: Oxidation (O<sub>2</sub>), pH=0.94

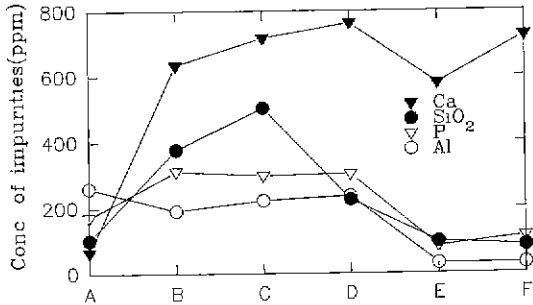


Fig. 12. The effect of impurity removal with the pH control in 35% HCl solution.

- A: Purified waste acid
- B: 35% HCl solution, pH=-0.7 (Mill scale and ferro-Mn)
- C: Mill scale addition to B solution, oxidation (HClO<sub>2</sub>), before filtering
- D: Filtering of C solution
- E: Iron-carbonyl and ferro-Mn addition to D solution, pH =-3.7
- F: MPA 60 ppm addition to E solution

Fig. 10, 11 및 12는 35% 염산 수용액에 mill scale과 Ferro-Mn을 용해한 후 Ferro-Mn이나 카보닐 철분의 첨가량으로 pH를 조절한 결과이다. Fig. 10은 Ferro-Mn을 첨가하여 초기 pH를 3으로 한 경우로서 Al은 10~20 ppm으로 낮아졌다. SiO<sub>2</sub>는 농축폐산 내의 SiO<sub>2</sub> 양과 비슷한 수준이나 초기의 pH를 -1 이하로 조절한 Fig. 7의 경우보다는 매우 큰 값을 나타내었다. P는 농축폐산의 경우보다 1.5~2배의 양으로 유지되었다.

Fig. 11은 Ferro-Mn과 mill scale을 첨가하여 수용액을 만든 후 Ferro-Mn으로 pH를 조절한 것이다. 초기 SiO<sub>2</sub>가 140 ppm인 pH가 -2인 용액에 Ferro-Mn을 첨가하여 pH를 2.8로 조절한 경우 Al, SiO<sub>2</sub>, P 등의 함량이 모두 감소하여 농축폐산 내의 농도보다 낮은 값들로 정제되었다.

Fig. 12는 35% 염산 수용액에 mill scale과 Ferro-Mn을 용해시켜 pH를 -0.7로 유지한 후 다시 카보닐 철분과 Ferro-Mn을 첨가하여 pH를 3.7로 조절하였다. 초기 pH가 -0.7인 경우 SiO<sub>2</sub>, Al, P 등 어느 불순물도 만족스럽게 제거되지 않았다. 이 용액의 pH를 3.7로 조절함으로써 Al 뿐만 아니라, P, SiO<sub>2</sub> 모두가 만족스럽게 제거되었다. 한편 산소와 HClO<sub>2</sub>를 이용한 산화처리에 의해서는 불순물 제거 효과가 나타나지 않았다. 또한 PVA, MPA, stearic acid 30~200 ppm을 염산 수용액의 pH와 온도를 여러 조건으로 변화시킨 상태에서 첨가하였으나 이들의 효과도 매우 작았다.

Fig. 13과 14는 35% 염산 수용액에 Ferro-Mn, mill scale을 용해시킨 후 암모니아수로 pH를 조절하였다. Fig. 13은

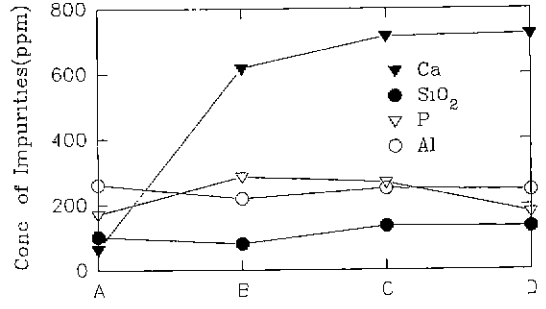


Fig. 13. The effect of impurity removal with the pH control in 35% HCl solution.

- A: Purified waste acid
- B: 35% HCl solution, pH=-2 (Mill scale and ferro-Mn)
- C: pH control with ammonia solution, pH=0.94
- D: Oxidation (O<sub>2</sub> bubbling), pH=0.86

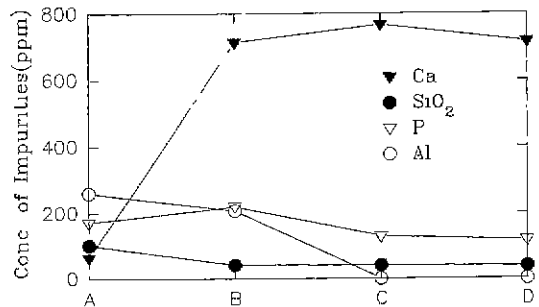


Fig. 14. The effect of impurity removal with the pH control in 35% HCl solution

- A: Purified waste acid
- B: 35% HCl solution, pH<-2 (Ferro-Mn, mill scale)
- C: pH=3.96 (ammonia solution)
- D: Oxidation (O<sub>2</sub> bubbling)

mill scale과 Ferro-Mn을 용해시켜 pH를 -2로 조절한 후 암모니아수로 pH를 0.94로 조절한 경우이다. pH가 -2인 경우에는 SiO<sub>2</sub>가 80 ppm 정도로 낮아진다. 그러나 P, Al 등은 pH가 낮아 제거되지 않았다. Fig. 14에서는 mill scale과 Ferro-Mn을 용해시켜 pH를 -2이하로 유지한 후 암모니아수를 넣어 pH를 약 4로 하였다. SiO<sub>2</sub>는 초기(pH<-2) 단계부터 약 40 ppm으로, pH를 4.4로 높인 단계부터 Al은 5ppm 이하, P는 130 ppm 이하로 제거되었다.

### 3.2. 폐산을 이용한 복합폐산 제조 및 정제 검토

Fig. 15는 농축되지 않은 폐산 내에 존재하는 불순물들(SiO<sub>2</sub>, P, Al, Ca, Na)의 농도에 미치는 Ammonium molybdate 첨가의 영향을 나타낸 것이다. 이 결과로부터 ammonium molybdate는 불순물 제거에 전혀 효과가 없음을 알

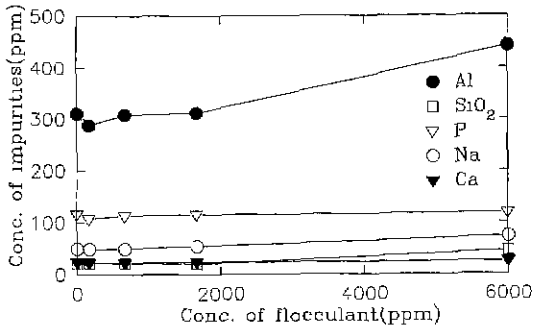


Fig. 15. The change of the impurity concentration with the addition of ammonium molybdate in waste acid.

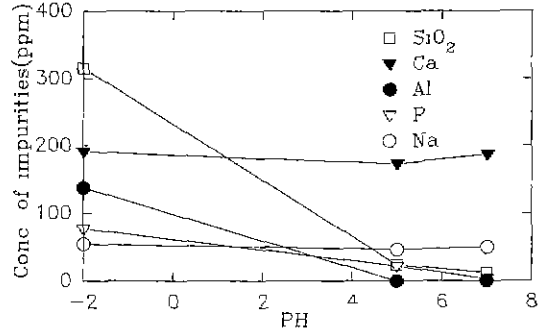


Fig. 17. The effect of impurity removal with the pH control (mill scale addition) in waste acid.

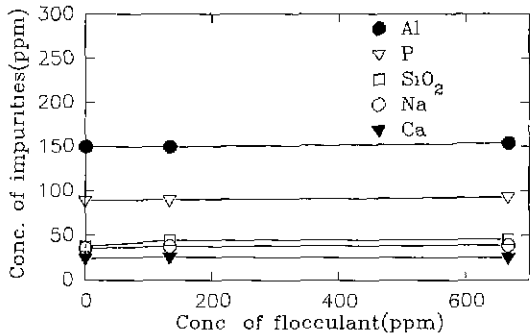


Fig. 16. The change of the impurity concentration with the additions of poly amine and poly vinyl alcohol in waste acid.

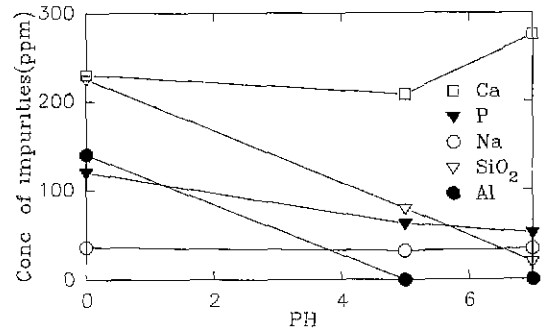


Fig. 18. The effect of impurity removal with the pH control (Ferro-Mn addition) in waste acid.

수 있으며, 과량 첨가하는 경우에는 Na, Al 등의 함량이 오히려 증가하였다. 즉 강산 분위기 하에서 ammonium molybdate는 SiO<sub>2</sub>와의 반응에 의해 silico-molybdate 화합물을 형성하지 못하고 있음을 나타내고 있다.

Fig. 16은 포항제철에서 사용하고 있는 응집제인 poly amine과 poly vinyl alcohol이 폐산 내의 불순물 함량에 미치는 영향을 나타낸 것이다. 이 결과로부터 위 응집제들도 불순물 제거에 전혀 효과가 없음을 알 수 있다. 이 사실은 poly amine이나 poly vinyl alcohol은 일반적으로 pH가 매우 낮은 강산 분위기 하에서는 불순물 제거 효과가 없음을 확인해 주고 있다.

Fig. 17은 폐산 1 l에 mill scale 44g을 용해시킨 용액에 대하여 pH 변화에 따른 불순물 함량의 변화를 나타낸 것이다. pH를 4.5 정도로 조절할 경우 Al 함량은 측정치 이하의 낮은 함량을 나타내었으며, SiO<sub>2</sub>는 약 300 ppm으로부터 30 ppm 정도로 감소하였고, P도 75 ppm으로부터 25 ppm 정도로 감소하였다. 반면 Na와 Ca는 거의 제거되지 않았음을 알 수 있다. Al, SiO<sub>2</sub>, P 성분들의 함유량이 감소하게된 원

인은 위에서 언급한 바와 같이 Fe(OH)<sub>3</sub>와 Al(OH)<sub>3</sub> 석출에 의한 표면흡착 또는 흡장에 의한 공침현상에 의한 것으로 판단된다. 한편 Ca이나 Na은 pH가 4.5 정도인 경우에는 공침현상에 의한 불순물 제거가 불가능하며 실제 결과에서도 거의 제거되지 않음을 알 수 있다. 한편 pH를 7 정도로 조절하면 pH가 4.5인 경우보다 Al, SiO<sub>2</sub>, P 등이 훨씬 효과적으로 제거되지만 Fe의 대부분이 Fe(OH)<sub>3</sub>로 침전되어 제거되므로 실제적인 불순물 제거 효과를 얻을 수 없으며 Fe 농도가 현저히 감소되므로 pH를 지나치게 높지 유지시키는 것은 피해야 한다.

Fig. 18은 폐산 1 l에 Ferro-Mn 60 g을 첨가하여 제조한 복합 폐산에 대하여 pH 변화에 따른 불순물 함량의 변화를 나타낸 것이다. pH를 4.5 정도로 조절할 경우 Al은 측정치 이하의 낮은 값을 나타내고 있으며 SiO<sub>2</sub>는 220 ppm으로부터 75 ppm 정도로 감소되었으며, P는 113 ppm으로부터 60 ppm 정도로 감소된 반면 Na나 Ca는 거의 제거되지 않았음을 알 수 있다. 이 결과에서도 pH가 4.5인 경우에는 Fe와 Al이 산화물 형태의 침전을 형성하기 때문에 Al의 효과적인 제거가 가능하며 SiO<sub>2</sub>, P 등도 공침현상에 의해 농도가



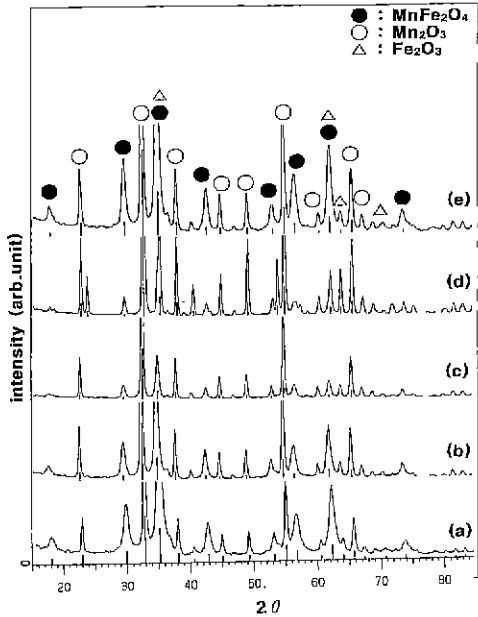


Fig. 19. XRD patterns of roasted powder formed with spray roasting temperature. (Using reagent Fe and reagent Mn, 0.6 mm tip)  
(a) 700°C (b) 800°C (c) 900°C (d) 1000°C (e) 800°C (0.3 mm tip)

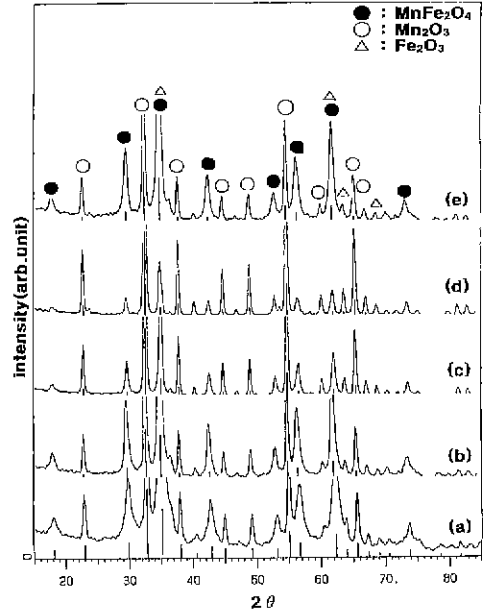


Fig. 21. XRD patterns of roasted powder formed with spray roasting temperature (Using mill scale and ferro Mn, 0.6 mm tip)  
(a) 700°C (b) 800°C (c) 900°C (d) 1000°C (e) 800°C (0.3 mm tip)

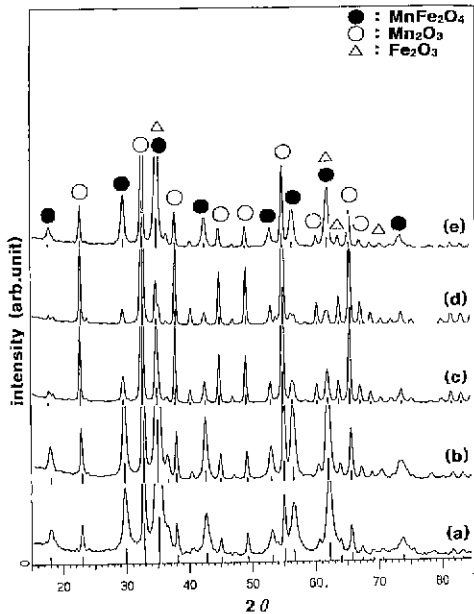


Fig. 20. XRD patterns of roasted powder formed with spray roasting temperature (Using reagent Fe and ferro Mn, 0.6 mm tip).  
(a) 700°C (b) 800°C (c) 900°C (d) 1000°C (e) 800°C (0.3 mm tip)

감소하게 된 것으로 보인다. 그러나 폐산에 mill scale을 첨가하는 경우보다는 SiO<sub>2</sub>와 P가 효과적으로 제거되지 못하였다. Ca는 pH가 9 이상에서 침전물을 형성하기 때문에 불순물의 농도가 거의 감소되지 못하였다.

### 3.3. Mn-Ferrite 및 복합 산화물의 제조

Fig. 1에서 나타난 반응장치를 통하여 각 조건에 따른 복합 산화물 또는 Mn-Ferrite를 제조하였다. 반응온도는 700, 800, 900 및 1000°C이었으며 각각의 반응온도에서 원료용액 1 l당 100 g 이상의 분말이 생성되었으며 생성된 분말은 3회 수세하여 시료로 사용하였다. XRD 분석결과 대부분의 반응온도에서 Mn-Ferrite 및 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 복합 산화물들이 균일하게 혼합된 형태로 제조되었으며 이 결과를 Fig. 19, 20 및 21에 나타내었다. 한편 Fig. 22, 23 및 24는 반응온도의 변화에 따라 생성된 분말의 형태를 나타낸 것이다. 외관상으로는 입도의 차이를 구분하기 어렵지만 Table 1과 Fig. 25를 보면 어느 경우에서나 반응온도가 높을수록 비표면적은 낮게 나타나고 있음을 알 수 있다. 이 사실은 반응온도의 증가에 따라 생성물의 입도가 현저히 증가되고 있음을 나타내 주고 있다. 특히 700,

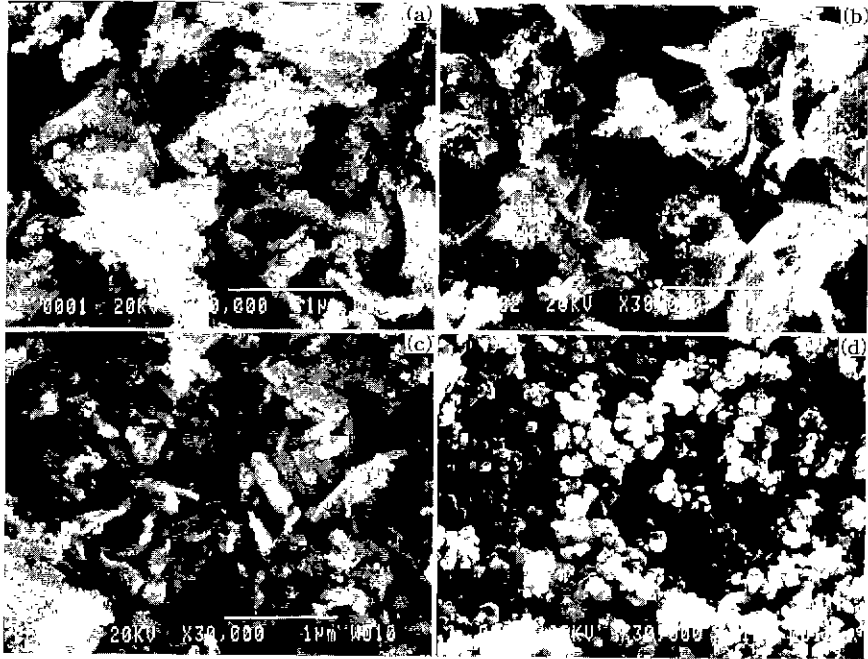


Fig. 22. SEM of roasted powder formed with spray roasting temperature (Using reagent Fe and Mn, 0.6 mm tip).  
(a) 700°C (b) 800°C (c) 900°C (d) 1000°C

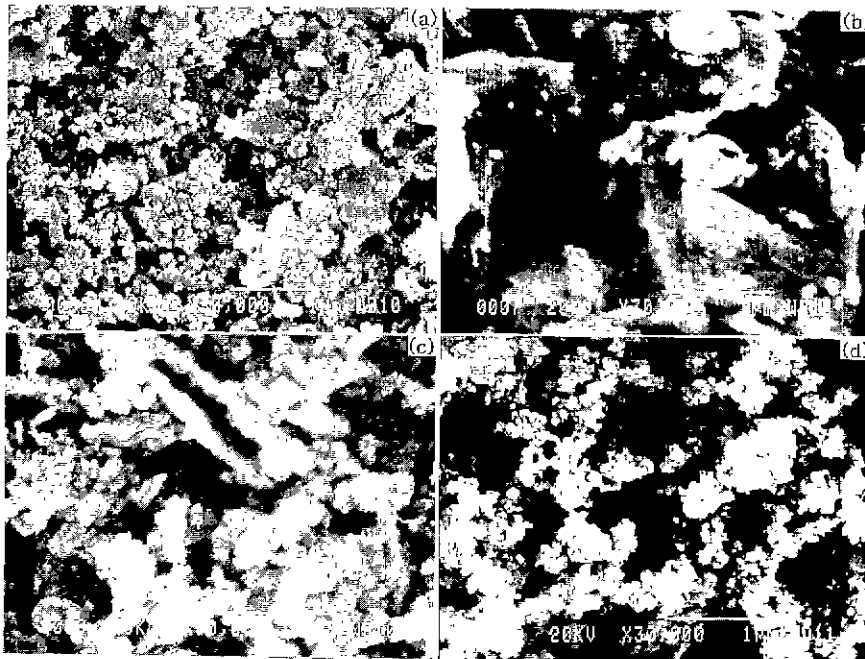


Fig. 23. SEM of roasted powder formed with spray roasting temperature (Using reagent Fe and ferro Mn, 0.6 mm tip).  
(a) 700°C (b) 800°C (c) 900°C (d) 1000°C

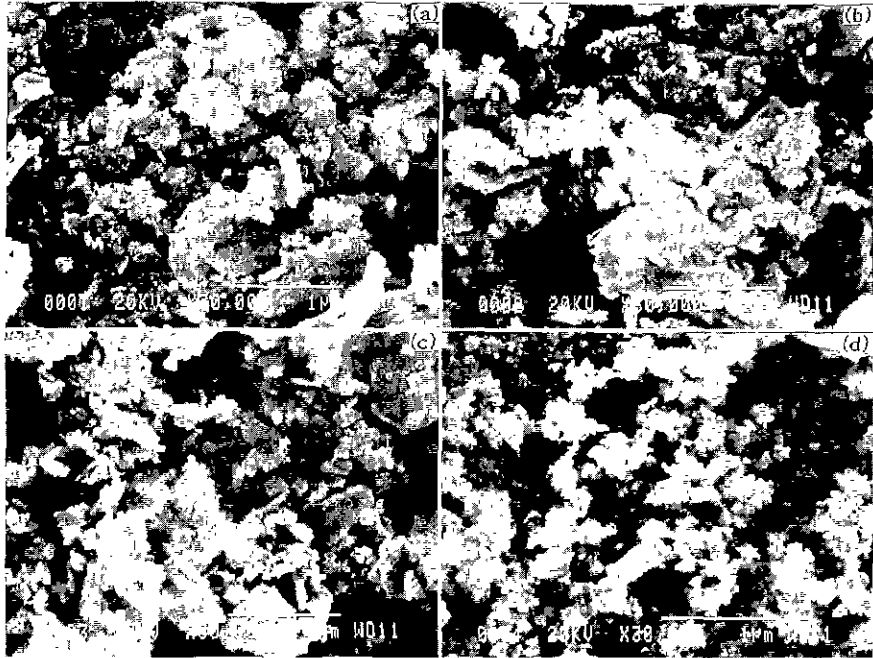


Fig. 24. SEM of roasted powder formed with spray roasting temperature (Using mill scale and ferro Mn, 0.6 mm tip).  
 (a) 700°C (b) 800°C (c) 900°C (d) 1000°C

Table 1. Variation of specific surface area of roasted powder formed with spray roasting conditions

Raw material	Spray roasting condition	BET (m <sup>2</sup> /g)
Reagent Fe+ Reagent Mn	700°C, 0.6 mm tip	55.72
	800°C, 0.6 mm tip	30.16
	900°C, 0.6 mm tip	21.31
	1000°C, 0.6 mm tip	11.28
	800°C, 0.3 mm tip	37.95
Reagent Fe+ Ferro Mn	700°C, 0.6 mm tip	52.53
	800°C, 0.6 mm tip	31.13
	900°C, 0.6 mm tip	19.23
	1000°C, 0.6 mm tip	18.47
	800°C, 0.3 mm tip	31.03
Mull Scale+ Ferro Mn	700°C, 0.6 mm tip	57.66
	800°C, 0.6 mm tip	36.57
	900°C, 0.6 mm tip	23.88
	1000°C, 0.6 mm tip	16.77
	800°C, 0.3 mm tip	36.30

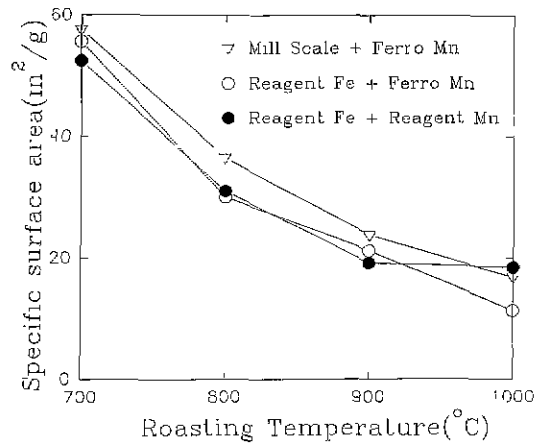


Fig. 25. Variation of specific surface area of roasted powder formed with spray roasting temperature

800°C에서의 생성물은 외관상으로는 입도가 큰 것으로 보이나 실제로는 매우 미세한 입자들이 응집된 형태로 나타난 것으로 보인다.

본 연구의 결과 생성물들이 균일하게 혼합되면서 입도 분포 등이 ferrite 제조에 가장 적합한 반응온도는 800°C에

서 900°C사이인 것으로 판단된다.

#### 4. 결 론

1. HCl 용액 농도의 영향에 대하여 HCl 용액 내 SiO<sub>2</sub>의 축합반응 거동으로부터 예측되었던 바와 같이 사용된 용

액의 농도가 높을수록 또는 pH가 낮을수록 SiO<sub>2</sub> 제거가 효과적으로 나타났다. HClO<sub>4</sub> 또는 산소에 의한 산화처리가 불순물 제거에 미치는 효과는 관찰되지 않았다.

2. 복합폐산에서 pH를 4 정도로 조절한 경우 Al 함량은 측정치 이하로 낮게 나타났으며 SiO<sub>2</sub>와 P의 농도도 현저히 감소된 반면 Ca와 Na은 거의 제거되지 않았다. Al은 pH가 4 이상인 상태에서는 Al(OH)<sub>3</sub>의 침전물을 형성하게 되며 Fe는 pH 2.5 이상에서 Fe(OH)<sub>3</sub>를 형성하게 되므로 공침현상에 의해 SiO<sub>2</sub>, Al, P 등이 제거되는 반면 Ca 등은 pH가 9 이상인 상태에서만 산화물 형태로 침전되므로 pH조절에 의한 제거는 어렵다고 판단된다.
3. Ammonium molybdate, poly amine, poly vinyl alcohol 등의 응집제는 폐산 내의 불순물 제거에 전혀 영향을 미치지 못하였다.
4. 정제된 복합폐산을 특수하게 제작된 분무장치로 투입시켜 공통 분무 배소방법에 의해 Mn-ferrite 또는 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 혼합 복합 산화물을 제조하였다. 생성된 분말들은 균일하게 혼합된 형태이었으며 반응온도의 증가에 따라 입도는 현저히 증가하였으며 이에 따라 비표

면적은 입도에 비례하여 감소하였다.

### 참고문헌

1. S. Itoh, Y. Morioka V I. Indo : "粉體おすび粉沫冶金", 20, 5, 11 (1973).
2. 김명철 : "산화철의 기술현황과 동향", KIST
3. 권순주의 8명 : "2냉연공장 산회수 공정에서 반응로의 최적조건 도출", RIST, (1990).
4. 平賀貞太郎 : "フェライト" 38 (1986).
5. 조덕호 : 'Mn-Zn Ferrite의 자기적 성질에 미치는 하소, 소결 및 첨가제의 영향, 충남대학교' (1991).
6. Akio Kato and Fumhiro Tokunaga : "粉體おすび粉沫冶金", 24, 1 (1977).
7. F. Tokunaga and A. Kato : "粉體おすび粉沫冶金", 24, 11 (1977).
8. M. J. Ruthner, H. G. Richter and I. L. Steiner : "Ferrites", 75 (1970).
9. T. Sano, A. Morita and A. Matsukawa : "Ferrites", 595 (1989).
10. 平賀貞太郎 : "フェライト" (1963).
11. M. J. Ruthner : "Ferrites", 64 (1980).