

溶解度 차이를 이용한 窒酸망간 溶液의 精製

曹永根 · *宋泳俊* · 李桂承** · 申康浩*** · 金亨錫** · 金胤彩* · 趙東星**

한국건설재시험연구원, *삼척대학교 재료금속공학과, **인하대학교 자원공학과, ***삼척대학교 자원공학과

Refinement of the manganese nitrate solution prepared by leaching the reduced Ferromanganeses dust with nitric acid.

Young-Keun Cho, *Young-Jun Song*, Gye-Seung Lee**, Kang-Ho Shin***, Hyung-Seok Kim**, Yun-Che Kim* and Dong-Sung Cho**

Korea Institute of Construction Materials

**Dept. of Metallurgical Eng., SAMCHOK NATIONAL UNIVERSITY*

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

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

요 약

약 90%의 Mn_3O_4 를 함유하는 高炭素페로망간을 中低炭素페로망간으로 제조하는 과정의 bag filter에 채집된 분진에는 소량의 Na, K, Fe, Si, Ca, Mg 등의 불순물이 함유된다. 환원배소로 망간을 MnO의 상태로 만든 분진을 질산으로 침출하여 고농도 망간 침출액을 조제하고, 조제된 침출액에서 불순물을 제거하기 위한 기초실험을 하였다. 침출액중의 철 성분은 침출액의 pH를 4 이상으로 하여 수산화철 침전을 생성시킨 다음 여과에 의해 제거하므로써 여액 내의 잔류농도가 수 ppm 이하가 되도록 하였고, 이 때 규소 성분도 수산화철과 함께 공침시켜 10 ppm 이하로 제거하였다. 4N의 질산을 사용하는 경우 질산 1l에 대하여 환원된 분진 150g을 첨가하면 침출액의 pH가 4이상으로 되어 철과 규소 성분이 제거된 Mn농도가 약 10%인 침출액을 조제 할 수 있었다. 그리고 Ca와 Mg를 옥살산염 형태로 침전시켜 제거할 목적으로 수행한 단일 옥살산염 수용액에서의 Mn과 Ca, Mg의 용해 및 침전 특성 조사에서는 수용액의 온도가 높을수록 반응속도가 빨라져 Mg의 제거에 유리하며, pH가 낮을수록 고농도의 Mn용액을 얻을 수 있으며 이 때 용액내의 Ca/Mn 및 Mg/Mn은 pH에 관계없이 일정하였다.

주제어 : 망간, 침출, 정제, 질산, 옥살산

Abstract

Mn was extracted by using a nitric acid from the reduced ferromanganese dust and the basic experiments were taken to refine the manganese nitrate solution by means of precipitation of Ca, Mg oxalate. The dust was generated in AOD process producing a medium-low carbon ferromanganese and collected in the bag filter. Manganese oxide content in the dust was about 90% and its phase was confirmed as Mn_3O_4 . Mn_3O_4 in the dust was reduced to MnO by roasting with activated charcoal. The main impurities in the extracted solution prepared by leaching the reduced dust with nitric acid were Na, K, Fe, Si, Ca, Mg etc. Among them, Fe was removed by controlling pH of the solution more than 4 and precipitating $Fe(OH)_3$, simultaneously silicious material solved in the solution was removed by co-precipitation with the ferric hydroxide. Addition of 150 g reduced dust into 4N HNO_3 solution 1l was appropriate to control the pH of the solution to pH 4. To differ greatly the solubilities of manganese oxalate and calcium or magnesium oxalate in a solution containing a high concentration of Mn, pH of 4 or less and addition of $(NH_4)_2C_2O_4$ in equivalent with Ca and Mg are recommended. At this time, the higher temperature was the shorter the precipitation reaction time was needed.

Key words : Manganese, Extraction, Refinement, Nitric acid, Oxalate

* 2001년 12월 19일 접수, 2002년 9월 23일 수리

* E-mail: yjsong@samcheok.ac.kr

1. 서 론

본 연구는 크기가 5 μ m 이하이고, 약 90%의 Mn₃O₄를 함유하는 페로망간 제조공정의 탈탄소 공정에서 발생하는 분진¹⁾에서 망간을 침출시키고 침출액 내에 존재하는 불순물을 선택적으로 침전시켜 제거함으로써 고순도 망간화합물 제조용 원료로 사용할 수 있는 망간 용해액을 얻기 위한 연구의 일환이다.

시료로는 용융 상태의 고탄소페로망간에 산소와 아르곤을 취입시키면서 탄소를 제거하여 중저탄소페로망간으로 제조하는 AOD공정의 bag filter에 포집된 분진을 사용하였으며, 분진에 활성탄을 혼합하고 배소하여 환원²⁾시킨 후에 질산으로 침출하였다. 저 품위의 MnO₂ 광석을 浸出하는 경우에는 일반적으로 황산이나 염산의 수용액이 용매로 쓰이지만, 본 실험에서는 최종의 산물에 황이나 염소의 잔류를 피하기 위하여 질산을 용매로 사용하였다.

상기 분진을 질산으로 침출한 수용액에는 Na, K, Fe, Si, Ca, Mg 등이 불순성분으로 존재하며, 그 중 철 성분은 Fe³⁺상태로 존재하여 pH의 조절에 의해 난용성의 Fe(OH)₃를 생성시킬 수 있으며 Fe(OH)₃는 여러 가지 형태의 규산이온에 대하여 흡착능력이 뛰어난 것으로 알려져 있다. 또한, 질산염 수용액에 옥살산 이온을 첨가할 경우 생성되는 CaC₂O₄·H₂O와 MgC₂O₄·2H₂O 그리고 MnC₂O₄·2H₂O의 용해도적은 각각 4×10⁻⁹, 1×10⁻⁸, 5×10⁻⁶으로, 침전시켜 제거하고자 하는 칼슘이나 마그네슘의 옥살산 염의 용해도적이 옥살산망간2수화염의 용해도적에 비해 1/500~1/1250이다. 따라서 본 연구에서는 상기와 같은 불순이온과 망간이온간의 특성 차이를 이용하여 질산망간 용액으로부터 불순이온 들을 제거하고자 하였으며 그 적정 반응조건을 조사 검토하였다.

2. 시료 및 실험방법

시료는 입도가 5 μ m 이하이면서 Mn₃O₄로 약 90%를 함유하는 분진¹⁾으로서 AOD공정의 bag filter에서 채집되어진 것이다. 망간을 충분히 환원시킬 목적으로 분진중량의 약 5%에 해당하는 시약용 활성탄을 혼합하고 750°C에서 1 시간 가열하였다. Fig.1의 XRD결과²⁾에서 알 수 있는 바와 같이, 분진에 존재하던 Mn₃O₄는 환원배소에 의하여 대부분 MnO의 상태로 되었다. Table 1은 분진과 환원된 분진의 조성을 나타낸 표이다.

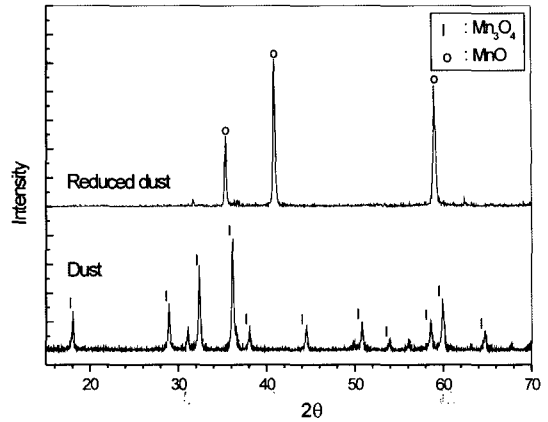


Fig. 1. XRD patterns of the dust and the reduced dust(Cu K α).

Table.1 Composition of the dust and the reduced dust. (unit: wt.%)

Element	Mn	Fe	Si	Ca	Mg	K	Na
dust	63.07	2.36	0.41	0.49	0.12	0.60	0.11
reduced dust	67.38	2.51	0.44	0.56	0.23	0.64	0.12

실험에 사용된 용기는 온도를 0.1 까지 조절할 수 있도록 water jacket을 부착시킨 5구 플라스크이다. 실험은 플라스크에 약 L35 mm H15 mm 임펠러로 약 200rpm로 교반하면서 소정의 온도에 이르게 한 다음 반응물을 넣어 반응을 진행시켰으며, pH 조절제로는 HNO₃와 NaOH를 사용하였다.

반응 종료후 반응생성물을 여과하여 분리하고 여액과 침전물을 각각 분석하였다. 생성된 침전의 상태는 SEM(Scanning Electro Microscope)과 XRD(X-Ray Diffraction)로 분석하였으며, 여액에 함유된 Mn, Fe, Si는 각각 Absorptiometric Analysis의 일종인 Formaldoxime method³⁾, Phenanthroline method, Heteropoly blue method로, 그리고 Ca, Mg, K, Na는 AAS(Atomic Absorption Spectrophotometry)로 분석하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. Fe와 Si의 제거

Fig. 2는 질산망간 용액의 pH에 따른 용존 규소 농도와 Fe³⁺의 농도 변화를 조사한 결과이다. 1급 시약인 Fe(NO₃)₃·9H₂O와 Na₂SiO₃ 및 Mn(NO₃)₂·6H₂O를 사

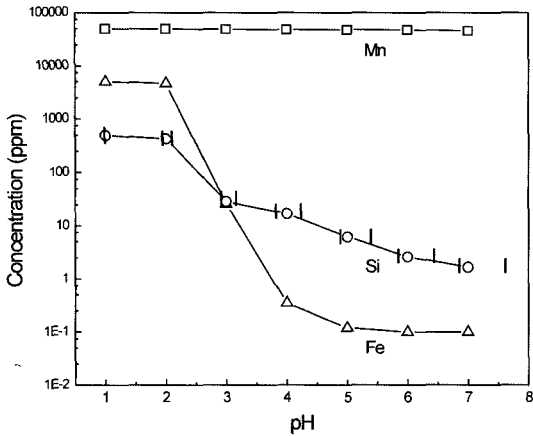
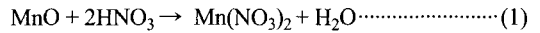


Fig. 2. Variation of the concentrations of Fe, Si, Mn in nitrate solution as a function of pH.

용하여 약 5,000 ppm의 Fe, 약 500 ppm의 Si 및 약 50,000 ppm의 Mn 이온을 포함한 수용액을 제조하였고 HNO₃와 NaOH로 pH를 조절하였으며 각 pH 별로 20°C에서 2시간 동안 반응시킨 다음 여액 만을 채취하여 용존 성분의 농도를 측정하였다. 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 망간의 농도가 상대적으로 고농도임에도 불구하고 pH 4~7의 영역에서는 Mn의 침전은 거의 생성하지 않았으며 Fe³⁺는 Fe(OH)₃로 침전하여 용존 농도가 감소하였다. 용존 규소 성분도 pH의 증가와 함께 그 농도가 감소하여 pH 5이상에서 10 ppm이하까지 줄어들었다. 이러한 결과는 용존하는 규소 성분들이 Fe(OH)₃에 흡착되는 성질에 기인하며⁴⁾, 간단한 pH 조절만으로도 규소와 철 성분을 충분히 제거 할 수 있음을 시사한다. pH 조절제로는 가능한 모든 알칼리성 물질을 고려 할 수 있으나 pH 조절제에 의한 부가적인 오염과 공정의 경제성을 고려할 때 환원분진과 질산의 량을 적절히 조절하는 방법으로 침출액의 pH를 조절하

는 것이 가장 바람직 할 것이다.

Table 2는 질산 수용액의 농도와 환원된 분진의 투입된 양에 따른 pH와 각 원소들의 침출량을 알아보기 위하여 상온에서 4N의 질산에 소정의 환원된 분진을 투입하고 60분간 침출시킨 여액을 분석한 결과이다. 침출된 결과를 보면 Fe와 Si를 제외한 원소들은 큰 차이가 없다고 볼 수 있고 불순물의 농도가 Mn에 비해 소량 이므로 pH의 증가는 주로 Mn의 침출에 의해 이루어진다고 생각된다. 이때 Mn의 침출반응은 식(1)의 반응으로 예상되며, 반응 과정 중 침출액은 주로 식(1)⁵⁾의 발열 반응에 의해 온도가 높아지고 수소이온농도가 낮아진다.



Pulp density의 증가에 따른 pH의 증가는 pulp density가 130 g/l 이하던 조건에서는 서서히 이루어 졌지만, 그 이상의 pulp density에서는 급격히 일어나 150 g/l에서의 pH는 4.11이 되었다. 또한 pH 3 이상에서는 침출액에서 Fe(OH)₃의 생성에 의한 황갈색이 관찰되었으며, 분석 결과 Fe와 Si가 동반 감소하였음을 확인할 수 있었다. 이러한 결과들은 앞에서 설명한 바와 같이 Fe(OH)₃가 침전할 때 용존 규소 성분도 흡착되어 침전하기 때문으로 생각된다. 한편, pH 7 이하에서는 Mn(OH)₂ 침전이 생성되지 않기 때문에 침출액의 pH를 4~7로 조정하면 망간의 손실없이 철 성분과 규소 성분만을 선택적으로 제거하는 것이 가능함을 알 수 있다. 따라서 환원배소한 시료 150 g을 4N의 질산용액 1l에 첨가하면 pH는 4이상이 되고 Fe, Si가 제거된 약 10% 농도의 망간 침출액을 얻을 수 있다.

3.2 Ca와 Mg의 제거

상기의 방법으로 규소와 철 등을 제거한 여액에는 Ca, Mg, Na, K 등이 불순물로 존재하는데, 이중에서

Table 2. Concentrations of extracted elements as a function of pulp density of the reduced dust at the constant extracting conditions of 4N-HNO₃, 25°C, 1 hr. (Unit : ppm)

pulp density(g/L)	pH	Mn	Ca	Mg	K	Na	Si	Fe
130	0.53	86040	418	238	176	59	11.5	2649
135	0.85	89890	407	281	198	66	27.7	2176
142	3.00	93230	514	267	205	82	18.9	1.8
145	3.82	96086	567	292	206	74	1.9	0.1
150	4.11	99002	557	295	207	73	0.7	0.1

Table 3. Solubility product of Mn, Ca, Mg compounds⁶⁾(25°C).

Substance	Ksp	Substance	Ksp
CaC ₂ O ₄ · H ₂ O	4×10 ⁻⁹	MgC ₂ O ₄ · 2H ₂ O	1×10 ⁻⁸
CaHPO ₄	1×10 ⁻⁷	MgHPO ₄ · 3H ₂ O	1.5×10 ⁻⁶
Ca ₃ (PO ₄) ₂	3.10×10 ⁻²³	MgNH ₄ PO ₄	3×10 ⁻¹³
Ca(OH) ₂	5.5×10 ⁻⁶	Mg ₃ (PO ₄) ₂ · 8H ₂ O	6.3×10 ⁻²⁶
MnC ₂ O ₄ · 2H ₂ O	5×10 ⁻⁶	Mg(OH) ₂	1.8×10 ⁻¹¹

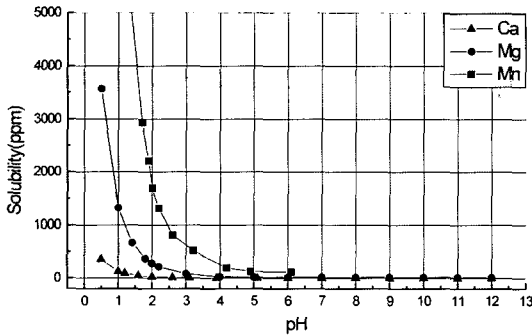


Fig. 3. Solubilities of oxalate salts on the pH(20°C, 6 hrs).

칼슘 성분과 마그네슘 성분만을 선택적으로 침전시켜 제거하고자 하였다. Table 3.은 Ca와 Mg의 염들 중에서 비교적 용해도가 작은 화합물의 용해도적을 조사한 결과로 옥살산염과 인산염의 화합물들이 용해도가 작음을 알 수 있다. 그러나 Ca와 Mg의 인산염들은 주로 pH 7 이상의 알칼리영역에서 안정된 침전을 생성하며 이때에는 망간 성분도 수산화물로 침전되기 때문에 분리가 곤란하게 된다. 따라서 본 연구에서는 Ca와 Mg를 옥살산염으로 침전시켜 제거하고자 하였으며, 옥살산망간, 옥살산칼슘, 옥살산 마그네슘의 용해 및 침전생성에 미치는 반응조건의 영향들을 조사하였다.

Fig. 3은 pH가 조절된 20°C의 순수 1에 CaC₂O₄ · H₂O, MgC₂O₄ · 2H₂O, MnC₂O₄ · 3H₂O를 각각 100 g 씩 넣고 6시간 동안 교반하여 용해시킨 다음 수용액을 원심분리하여 여액내에 존재하는 각 성분의 농도를 분석한 결과이다. 결과를 나타낸 Fig. 3의 내용 중 pH는 반응 종료시의 pH를 기준으로 하였다.

결과를 보면 pH 5이상에서는 용해된 Mn, Mg, Ca의 농도가 각각 120 ppm, 20 ppm, 2 ppm으로 안정된 값을 보임을 알 수 있다. pH가 4이하인 경우는 수소이온 농도의 증가에 따라 각 염의 용해도도 지수함수적으로 증가하여 pH 0.5에서 용해된 양이온의 농도가 각각 Mn

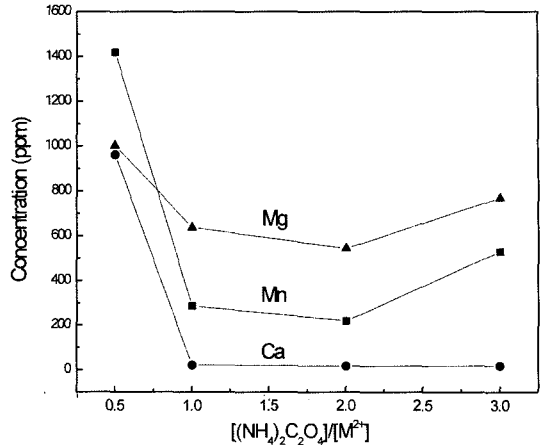


Fig. 4. Variation of the solubilities of Mn, Ca, Mg oxalate in nitrate solution as a function of concentration of ammonium oxalate(20°C, 6hrs).

21400 ppm, Mg 3570 ppm, Ca 356 ppm을 보였다.

Fig. 3의 결과로부터 알 수 있는 또 하나의 사실은 용해된 양이온의 농도의 비가 pH에 관계 없이 Mn : Mg : Ca = 60 : 10 : 1로 거의 일정하다는 것이다. 이는 질산과 수산화나트륨을 pH 조절제로 사용한 본 연구에 있어서, 상기 3종의 옥살산 염 중 어떤 1종의 용해도만을 pH 조절에 의해 선택적으로 변화시키기는 어려움을 의미한다. 그러나 고농도의 망간용해액을 얻기 위해서는 산성영역의 pH가 유리함을 알 수 있다.

Fig. 4는 20 에서 Mn, Ca, Mg의 질산염을 0.05mole 녹인 각각의 용액에 (NH₄)₂C₂O₄의 양을 각각 변화시켜 첨가하고 6시간동안 반응시킨 액을 원심분리하여 분석한 결과이다.

각 수용액의 반응전 양이온의 몰농도(M)에 대하여 첨가되는 (NH₄)₂C₂O₄의 몰농도를 [(NH₄)₂C₂O₄]/[M]로 나타내었는데 이 값이 0.5에서 2로 증가함에 따라 용액에 존재하는 Mn, Ca, Mg의 양이 점점 감소하는 경향을 보인다. 이와 같이 옥살산암모늄의 첨가량 증가에 따라 각 옥살산염들의 용해도가 감소하는 것은 C₂O₄²⁻의 농도 증가에 따른 공통이온 효과에 기인하는 것으로 생각된다. 그러나 3.0이 되면 Mn과 Mg의 농도가 각각 530 ppm, 770 ppm으로 증가하였는데, 옥살산망간의 용해도가 증가하는 것은 (NH₄)₃Mn(C₂O₄)₃의 생성에 기인하는 것으로 생각되며, 옥살산마그네슘의 용해도가 증가한 것은 과량으로 첨가된 (NH₄)₂C₂O₄가 MgC₂O₄의 용해도를 높인다는 Welcher의 주장⁷⁾과 일치하는 것이

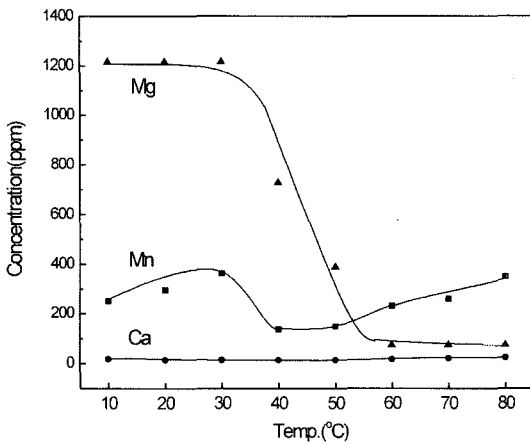


Fig. 5. Variation of the solubilities of Mn, Ca, Mg oxalate in nitrate solution as a function of temperature(2hrs).

다. 그리고 $[(NH_4)_2C_2O_4]/[M]$ 의 값이 1 이상에서 용해된 Mg의 농도가 Mn보다 높게 나타나는 것은 옥살산 마그네슘의 생성반응이 아직 완결되지 않았기 때문이다. $[(NH_4)_2C_2O_4]/[M]$ 의 값이 1일 때에 Mn용액은 1시간 후에 720 ppm이었고, 3시간에 630 ppm, 24시간에는 590 ppm이었으나, Mg용액은 6시간 후에 650 ppm이었고 시간이 경과함에 따라 24시간에 590 ppm, 72시간에서는 300 ppm으로 감소하였다. 따라서 Mg를 상온에서 옥살산염으로 침전시키려면 72시간 이상의 충분한 반응 시간이 주어져야 함을 알 수 있다.

Fig. 5는 Mn, Ca, Mg의 질산염 0.05 M 수용액 각각에 당량이 되도록 $(NH_4)_2C_2O_4$ 를 0.05 M씩 첨가하고 온도를 변화시켜 2시간 반응시킨 액을 분석한 결과이다.

결과에 따르면 Ca의 농도는 10~80°C의 영역에서 20 ppm으로 변화가 거의 없었으나, Mg는 40°C부터 침전이 생성되었고 온도가 높아짐에 따라 용존량이 감소하여 60~80°C에서는 70 ppm이었다. 그러나 Mn은 10~30°C에서 온도가 높아짐에 따라 용존량이 증가하지만, 40, 50°C에서는 140, 150 ppm으로 10~30°C에 비해 감소되고 60~80°C에서 다시 380 ppm으로 증가되었다. 따라서 옥살산망간이 온도에 따라 용해도가 변하는 이유를 알아보기 위하여 온도에 따라 생성되는 옥살산망간의 침전을 XRD와 SEM으로 분석하였다. Fig. 6과 Fig. 7의 XRD와 SEM결과를 보면 10°C와 30°C에서는 길이가 200 μm정도이고 결정화도가 높은 주상의 $MnC_2O_4 \cdot 3H_2O$ (JCPDS No. 32-0648)가 생성되었음을 알 수 있다. 그 중 30°C에서 생성된 것이

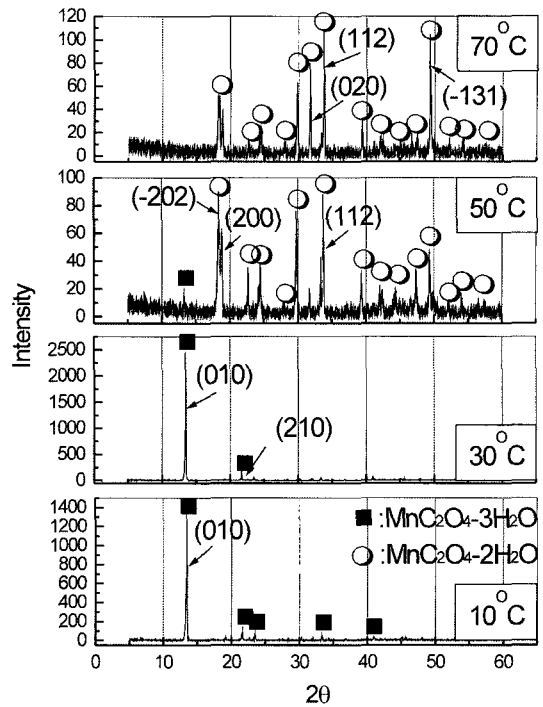


Fig. 6. XRD patterns of manganese oxalate precipitated at various temperature($Cu K\alpha_1$).

10°C에서 생성된 것에 비해 폭이 다소 넓어졌으며 결정화도도 약 2배 가량 증가 하였음을 알 수 있다. 이는 온도가 증가함에 따라 $MnC_2O_4 \cdot 3H_2O$ 의 (210)면이 x축 방향으로의 성장속도가 증가하기 때문임을 Fig. 6의 결과로부터 알 수 있다. 50°C와 70°C에서는 단사정계의 $MnC_2O_4 \cdot 2H_2O$ (JCPDS No. 25-0544)가 주로 생성하였으나 결정화도는 아주 낮은 결정질임을 알 수 있다. 또한 50°C에서 생성된 $MnC_2O_4 \cdot 2H_2O$ 은 입도가 10~20 μm 판상이지만 70°C에서는 (-202)면과 (200)면이 감소하고 (020)면과 (-131)면이 성장하여 크기가 30~50 μm이고 방추형의 모양을 갖게됨을 알 수 있다. 따라서 Fig. 5의 실험 결과에서 옥살산망간수화물의 용해도가 온도에 따라 변화하는 이유는 결정학적인 측면과 반응속도론적 측면을 모두 고려해야 할 것으로 생각된다. 즉 반응온도가 높을수록 질산염 용액내에서의 Mn^{2+} 와 $C_2O_4^{2-}$ 의 활동도가 증가하여 옥살산망간수화물의 용해도는 증가하며, 10°C와 30°C에서 생성한 $MnC_2O_4 \cdot 3H_2O$ 가 50°C와 70°C에서 생성한 $MnC_2O_4 \cdot 2H_2O$ 에 비해 용해도가 높기 때문에 온도에 따른 용해도 곡선은 Fig. 5에서와 같이 Z자형으로 나타난 것으로 생각된다. 또한 온도의 증가에

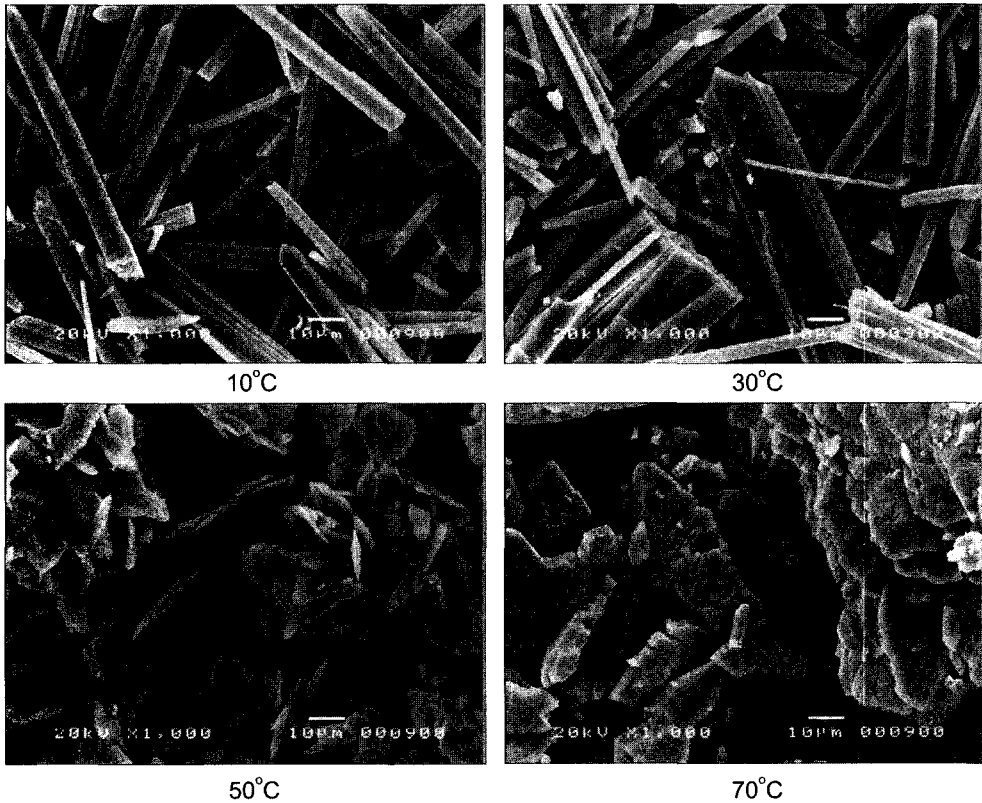


Fig. 7. Scanning electron micrographs of manganese oxalate at the various temperature.

따라 $MnC_2O_4 \cdot 2H_2O$ 의 용해도가 증가 할 때는 주로 (-202)면이나 (200)면이 먼저 용해하는 것으로 추정된다.

이상의 실험결과를 보면 가능한 고농도의 Mn용액에서 $(NH_4)_2C_2O_4$ 를 첨가하여 Ca와 Mg만을 침전으로 제거하기 위한 몇가지 조건들이 도출된다. 즉 pH 4 이하의 강산성 영역에서 $(NH_4)_2C_2O_4$ 의 첨가량을 Ca와 Mg에 대하여 당량으로 하고 반응온도에 따라 반응시간을 적절히 조절할 필요가 있다. 예를들어 20°C에서는 72시간 이상의 반응시간이 필요하고 70°C에서는 2시간 이상이 필요하다.

이와 같은 반응조건을 혼합용액에 적용하기 위하여 먼저 $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ 8.86 g과 $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 15.82 g, $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 140 g을 증류수에 용해시키고 질산을 사용하여 pH를 1로 조절한 다음 증류수를 가하여 총 액량을 1100ml한 혼합용액을 조제하였다. 이 혼합용액을 가온하여 70°C가 되도록 한 다음 여기에 70°C로 가온한 0.25M $(NH_4)_2C_2O_4$ 용액 400ml를 일시에 가하여 옥살산염 침전이 생성되도록 하였다. 침전 반응의 완

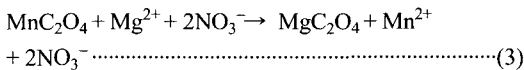
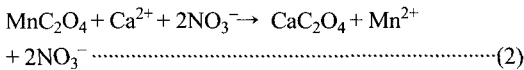
결을 위하여 반응액의 온도를 70°C로 유지한 상태에서 2시간 동안 교반을 계속한 후에 생성된 침전과 여액을 분리하여 각각을 분석하였다. 생성된 침전을 상온에서 감압 건조하여 칭량한 결과 14.97 g 이었으며 화학조성은 Mn 21.1%, Ca 7.7%, Mg 0.2% 였다. 여액의 pH는 1.97을 나타내었고 조성은 Mn 17890 ppm, Ca 233 ppm, Mg 998 ppm이었다.

이러한 결과는 약 1000 ppm 정도씩인 Ca와 Mg를 불순물로 함유하고 있고, Mn의 농도가 20000 ppm 정도인 질산망간 용액에 옥살산암모늄을 첨가하면 망간과 칼슘만이 옥살산염으로 침전하며, 이 때 용액으로 회수되는 망간의 실수율은 89.5%이고 칼슘 제거효율은 76.7% 정도임을 의미한다.

이와 같이 혼합용액에 있어서 망간성분이 침전으로 유실되고 칼슘의 제거 효율이 낮아지는 것은 망간성분을 주로 함유하는 혼합용액에 옥살산암모늄 용액을 첨가하면 반응초기에 생성되는 옥살산염 침전물의 조성은 양이온의 존재비율에 의존하기 때문에 망간성분들이 주

로 침전하기 때문으로 생각된다.

따라서 망간농도가 2%이상인 질산염 용액에서 마그네슘을 옥살산염의 형태로 선택적으로 침전시켜 제거하기는 곤란하며 칼슘의 경우는 잔류농도가 230 ppm 정도까지는 제거가 가능하다고 할수 있다. 또한 앞으로 칼슘과 마그네슘의 제거효율을 보다 높이기 위하여 식(2)와 식(3)으로 표시되는 흡장(Occlusion)반응의 연구가 필요할 것으로 생각된다.



4. 결 론

중저탄소페로망간을 제조하는 AOD공정의 bag filter 에 포집되었던 분진을 질산으로 침출하여 침출액을 제조하고, 침출액을 정제하여 액중의 Mn순도를 높일 목적으로 행하여진 본 연구를 통하여 아래와 같은 결과를 얻었다.

1. 분진을 환원배소하여 MnO의 상태로 만든 시료를 상온에서 4N의 질산용액에 150 g/L가 되도록 첨가하면 용액의 온도가 상승하며 pH가 4이상 이 되고, 이를 여과하면 Fe, Si가 제거된 망간농도 약 10%의 침출액을 얻을 수 있다.

2. (NH₄)₂C₂O₄를 첨가하여 Ca와 Mg를 옥살산염으로 침전시킬 때, 가능한 고농도의 Mn용액에서 Mn의 소모를 줄이고 Mn과 Ca, Mg의 용해도 차이를 최대로 하기 위해서는 pH 4 이하의 강산성 영역에서 (NH₄)₂C₂O₄의 첨가량을 Ca와 Mg에 대하여 당량으로 하고 반응온도에 따라 반응시간을 적절히 조정할 필요가 있음을 각 양이온 별 실험을 통하여 얻을수 있었다.

3. 반응온도 70°C, 반응시간 2시간, 초기 pH 1의 조건에서, 1000 ppm 정도 썩인 Ca와 Mg를 불순물로 함유하고 있고, Mn의 농도가 20000 ppm 정도인 질산망간 혼합염 용액에 옥살산암모늄을 첨가하면 망간과 칼슘만이 옥살산염으로 침전하며, 이 때 용액으로 회수되는 망간의 실수율은 89.5%이고 칼슘 제거효율은 76.7% 정도임을 알았다. 따라서 망간농도가 2%이상인 질산염 용액에서 마그네슘을 옥살산염의 형태로 선택적으로 침전시켜 제거하기는 곤란하며 칼슘의 경우는 잔류농도가 230 ppm 정도까지는 제거가 가능하다고 할수 있다. 또한 앞으로 칼슘과 마그네슘의 제거효율을 보다 높이기 위하여 흡장(Occlusion)반응의 연구가 필요할 것으로 생각된다.

참고문헌

1. 申康浩, 宋泳俊, 玄鐘泳, 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 Vol. 8, No. 3 9-17 (1999)
2. 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 Vol. 9, No. 4, 44-49 (2000)
3. 김남천·이진하 공저: “上水試驗方法” 동화기술, 296-297 (1993)
4. 손진균, 변태봉, 이재영, 김대영: “철강산업발생 폐산세액 재활용을 위한 불순물 제거 연구” J. of The Korean Inst. of Resources Recycling Vol. 5, No. 2, 61 (1996)
5. David R. Lide: “CRC Handbook of Chemistry and Physics” CRC Press, 5-35, 40, 62 (1990)
6. 日本化學會 : “化學便覽 基礎編II” 丸善株式會社, 800-801 (1973)
7. Frank J. Welcher: “Organic Analytical Reagents”, Vol. II Van Nostand. 53 (1947)

曹 永 根

- 현재 한국 전자재시험연구원 연구개발부
- 본 학회지 8권 3호 참조



宋 泳 俊

- 현재 삼척대학교 재료금속공학과 전임강사
- 본 학회지 11권 1호 참조



李 桂 承

- 2002년 인하대학교 자원공학 박사
- 현재 日本産業技術總合研究所
- 본 학회지 11권 1호 참조

申 康 浩

- 현재 삼척대학교 자원공학과 교수
- 본 학회지 9권 4호 참조

金 亨 錫

- 현재 인하대학교 자원공학과 교수
- 본 학회지 10권 4호 참조

金 胤 彩

- 현재 삼척대학교 재료공학과 교수
- 본 학회지 9권 4호 참조

趙 東 星

- 현재 인하대학교 자원공학과 교수
- 본 학회지 9권 4호 참조