



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년08월04일

(11) 등록번호 10-1541616

(24) 등록일자 2015년07월28일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*C01G 45/00* (2006.01) *C22B 47/00* (2006.01)  
 (21) 출원번호 10-2013-0163414  
 (22) 출원일자 2013년12월26일  
 심사청구일자 2013년12월26일  
 (65) 공개번호 10-2015-0076274  
 (43) 공개일자 2015년07월07일  
 (56) 선행기술조사문헌  
 JP2012201540 A\*  
 KR1020130122244 A\*  
 JP2012201510 A  
 KR1020000013629 A  
 \*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자  
**주식회사 포스코**  
 경상북도 포항시 남구 동해안로 6261 (괴동동)  
**재단법인 포항산업과학연구원**  
 경북 포항시 남구 효자동 산-32번지  
 (72) 발명자  
**이창규**  
 경북 포항시 남구 대이로5번길 20-5, 샤론힐 304호 (대잠동)  
**윤병현**  
 경북 포항시 남구 지곡로 155, 6동 402호 (지곡동, 교수아파트)  
 (74) 대리인  
**특허법인다나**

전체 청구항 수 : 총 5 항

심사관 : 장기완

(54) 발명의 명칭 **망간화합물 제조공정에서 마그네슘 불순물의 제거 방법**

**(57) 요약**

본 발명은 망간화합물과 나트륨계 침전제를 혼합하는 단계; 및

망간화합물 및 나트륨계 침전제의 혼합물에 이산화탄소를 블로잉하는 단계를 포함하며,

상기 이산화탄소를 블로잉하는 단계에서 pH는 6.5 이하로 제어되는 망간화합물에서의 마그네슘 불순물의 제거 방법에 관한 것이다.

본 발명에서는 이산화탄소를 망간회수반응(침전반응) 중에 함께 투입하여, 망간화합물에서의 마그네슘 불순물을 제거할 수 있다.

**명세서**

**청구범위**

**청구항 1**

망간산화물에 산 및 환원제를 첨가하여 망간 침출액을 제조하는 단계;  
 상기 망간 침출액에 알칼리시약을 첨가하여 제1불순물을 제거하는 단계;  
 상기 제1불순물이 제거된 망간 침출액에 황화물 첨가제를 첨가하여 제2불순물을 제거하는 단계;  
 상기 제2불순물이 제거된 망간 침출액과 나트륨계 침전제를 혼합하는 단계; 및  
 상기 혼합된 혼합물에 이산화탄소를 블로잉하는 단계를 포함하며,  
 상기 이산화탄소를 블로잉하는 단계에서 pH는 6.5 이하로 제어되는 망간화합물에서 마그네슘 불순물의 제거 방법.

**청구항 2**

삭제

**청구항 3**

제 1 항에 있어서, 침전제는 수산화나트륨인 망간화합물에서 마그네슘 불순물의 제거 방법.

**청구항 4**

제 1 항에 있어서, pH는 4.5 내지 6.5로 제어되는 망간화합물에서 마그네슘 불순물의 제거 방법.

**청구항 5**

제 1 항에 있어서, 마그네슘 불순물이 제거된 망간화합물은 탄산망간인 망간화합물에서 마그네슘 불순물의 제거 방법.

**청구항 6**

제 1 항에 있어서, 마그네슘 불순물이 제거된 망간화합물에서 마그네슘과 망간의 원소질량비(Mg/Mn)는  $0.03 \times 10^{-3}$  내지  $0.10 \times 10^{-3}$ 인 망간화합물에서 마그네슘 불순물의 제거 방법.

**발명의 설명**

**기술분야**

[0001] 본 발명은 망간화합물 제조공정에서 마그네슘 불순물을 제거하는 방법에 관한 것이다.

**배경기술**

[0002] 망간(Mn)을 주성분으로 포함하는 망간산화물(주로  $Mn_3O_4$ )에서 고순도 망간을 회수하는 공정에서, 망간산화물에 함유된 불순물을 제거하기 위한 공정은 다음과 같다.

[0003] 우선, 망간 침출액을 제조하기 위하여, 망간 산화물에 황산을 투입하여 함유된 MnO 성분을 이온화시키고, 침출이 되지 않는  $MnO_2$ 는 환원제를 투입하여 침출액을 제조한다. 이때, 황산을 기반으로한 분위기에서 침출되지 않는 불순물 및 일부 망간은 잔사로 남게 되며, 이를 제거하여 망간 침출액을 제조한다. 통상적으로, 상기 망간 침출액에는 Fe 성분이 함유되어 있는데, 이는 알칼리시약을 투입하여 pH 조절을 통해 Fe를 제거하는 중화정제공정을 거치게 된다. Fe가 제거된 망간 침출액은 통상적으로 일부 불순물로 작용하는 금속(대표적으로, 아연(Zn), 니켈(Ni), 코발트(Co), 구리(Cu))이 함유되어 있는데, 이러한 불순물들은 황화물 첨가제(예를 들어,  $NH_3S$ ,  $Na_2S_2O_8$ )

를 투입하여, 용해도가 낮은 금속황화물 형태로 제거한다.

[0004] 이후, 망간이온은 침전제를 투입하여 망간산화물을 얻게 되는데, 이때 기준치 이상의 마그네슘이 함께 공침되어 불순물로 작용하게 된다.

**선행기술문헌**

**특허문헌**

[0005] (특허문헌 0001) 1. 한국공개특허 2000-0013629

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0006] 본 발명에서는 망간화합물 제조공정에서 최종 회수되는 망간화합물 중의 마그네슘 불순물을 제거하는 방법을 제공한다.

**과제의 해결 수단**

[0007] 본 발명은, 하나의 실시예에서,  
 [0008] 망간화합물과 나트륨계 침전제를 혼합하는 단계; 및 망간화합물 및 나트륨계 침전제의 혼합물에 이산화탄소를 블로잉하는 단계를 포함하며,  
 [0009] 상기 이산화탄소를 블로잉하는 단계에서 pH는 6.5 이하로 제어되는 것을 특징으로 하는 망간화합물에서의 마그네슘 불순물의 제거 방법을 제공한다.

**발명의 효과**

[0010] 본 발명에서는 망간화합물의 제조 시 이산화탄소를 망간회수반응(침전반응) 중에 함께 투입하여, 마그네슘 불순물이 제거된 망간화합물을 제조할 수 있다.

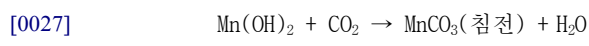
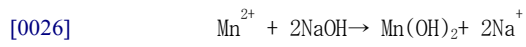
**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0011] 본 발명의 망간화합물에서의 마그네슘 불순물의 제거 방법은, 하나의 예로서, 망간화합물과 나트륨계 침전제를 혼합하는 단계; 및  
 [0012] 망간화합물 및 나트륨계 침전제의 혼합물에 이산화탄소를 블로잉하는 단계를 포함한다. 이때, 상기 이산화탄소를 블로잉하는 단계에서 pH는 6.5 이하로 제어된다.  
 [0013] 본 발명에서 '망간 화합물'은 망간을 주성분으로 하는 화합물로서, 상기 망간화합물로 망간산화물을 사용할 수 있으며, 상기 망간산화물은 MnO, MnO<sub>2</sub>, MnO<sub>3</sub> 일 수 있다.  
 [0014] 본 발명에서 망간화합물은 이온 상태로 존재하는데, 이는 망간화합물에 산 및 환원제를 투입함으로써, 이루어질 수 있다. 이때, 산 및 환원제로는 종래 당업계에서 일반적으로 이용되는 성분을 제한없이 사용할 수 있으나, 본 발명에서는 산으로 황산을, 환원제로 과산화수소를 사용할 수 있다. 이하, 상기 망간화합물이 산 및 환원제에 의해 침출되어 이온으로 존재하는 용액을 망간화합물의 침출액(망간 침출액)이라 호칭할 수 있다. 상기 망간 침출액은 마그네슘을 수백 ppm 함유할 수 있다.  
 [0015] 일례에서, 망간 침출액은 종래 일반적인 불순물 공정을 통해 불순물, 예를 들어, 철(Fe), 아연(Zn), 니켈(Ni), 코발트(Co) 및 구리(Cu)가 제거된 침출액일 수 있다. 상기 일반적인 불순물 제거 공정은 알칼리시약을 사용(중

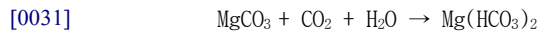
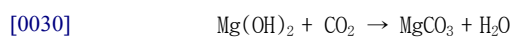
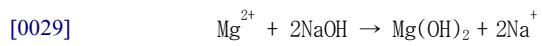
화정제공정을 이용한 철(Fe) 불순물의 제거 공정 및/또는 황화물 첨가제를 사용한 아연(Zn), 니켈(Ni), 코발트(Co) 및 구리(Cu) 불순물 제거 공정을 포함할 수 있다.

- [0016] 망간 침출액에서 마그네슘 불순물의 제거는, 망간 침출액과 나트륨계 침전제를 혼합하는 단계; 및
- [0017] 망간 침출액 및 나트륨계 침전제의 혼합물에 이산화탄소를 블로잉하는 단계를 통해 수행할 수 있다. 상기 단계를 통해 망간화합물은 탄산망간(MnCO<sub>3</sub>) 형태로 침전되어 용이하게 분리할 수 있으며, 마그네슘은 침출액 중에 존재하게 된다. 즉, 마그네슘 불순물이 제거된 망간화합물(탄산망간)을 얻을 수 있다.
- [0018] 망간 침출액과 나트륨계 침전제를 혼합하는 단계에서, 침전제는 망간 침출액 중의 망간 이온을 탄산망간(MnCO<sub>3</sub>)으로 회수하기 위하여 사용된다. 상기 침전제로는 나트륨계 침전제를 사용할 수 있으며, 구체적으로, 수산화나트륨(가성소다, NaOH)을 사용할 수 있다.
- [0019] 상기 단계에서는 침출액 중의 망간 이온과 침전제의 반응을 용이하게 하기 위해 상기 성분을 혼합한 후, 교반하는 과정을 추가로 수행할 수 있다.
- [0020] 망간 침출액 및 나트륨계 침전제의 혼합물에 이산화탄소를 블로잉하는 단계에서, 이산화탄소의 블로잉은 마그네슘 불순물이 탄산망간과 함께 공침되는 현상을 방지하기 위해 사용된다. 종래, 망간 이온과 침전제가 반응하면 기준치 이상의 마그네슘이 함께 작용하여 불순물로 작용하는 문제가 있었다. 본 발명에서는 망간 이온과 침전제의 반응시 이산화탄소를 함께 투입시킴으로써, 상기 마그네슘 불순물이 탄산망간과 공침되는 현상을 방지할 수 있다.
- [0021] 구체적으로, 망간 이온과 침전제의 반응 중에 이산화탄소가 투입되면, 이산화탄소 버블이 형성되고, 상기 이산화탄소 버블은 침전제와 섞인다. 침출액 중의 마그네슘 이온은 침전제와 반응하여 마그네슘염을 형성하였다가 이산화탄소와 반응하여 탄산수소마그네슘(Mg(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)을 형성하여 침출액 내에 액상으로 존재하게 된다. 즉, 마그네슘은 액상으로 존재하여 탄산망간(MnCO<sub>3</sub>)으로 침전되는 망간화합물과 공침이 일어나지 않게 된다.
- [0022] 일례에서, 침전제로 수산화나트륨을 사용할 경우, 침출액 중의 마그네슘 이온은 침전제와 반응하여 수산화마그네슘(Mg(OH)<sub>2</sub>)이 되었다가, 투입된 이산화탄소와 반응하여 탄산마그네슘(MgCO<sub>3</sub>)이 되며, 지속적으로 공급되는 이산화탄소와 반응하여 탄산수소마그네슘(Mg(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)을 형성하여 침출액 내에 액상으로 존재한다.
- [0023] 상기 망간 침출액에서의 망간 이온의 침전 반응 및 마그네슘 불순물의 제거 반응을 하기 반응식으로 표시할 수 있다.
- [0024] 하기 반응식 1 및 2는 침전제로 수산화나트륨을 사용했을 경우를 나타낸다. 상기 반응식 1은 망간 침출액에서의 망간 이온의 침전 반응이며, 반응식 2는 마그네슘 불순물의 제거 반응이다.

[0025] <반응식 1>



[0028] <반응식 2>



[0032] 본 발명에서 상기 단계는 pH 6.5 이하, 구체적으로 pH 4.5 내지 6.5 또는 5.0 내지 6.0에서 수행될 수 있다. 상기 pH는 침전제 및 이산화탄소의 양을 조절함으로써 조절될 수 있다. 상기 pH의 범위를 6.5 이하로 조절함으로써

써,  $Mg(HCO_3)_2$  의 생성이 용이하게 일어나며, 이는 마그네슘 불순물의 제거에 용이하다.

[0033] 본 발명에 따른 마그네슘 불순물이 제거된 망간화합물은 탄산망간일 수 있다. 상기 제조된 탄산망간에서 마그네슘과 망간의 원소질량비(Mg/Mn)는  $0.03 \times 10^{-3}$  내지  $0.10 \times 10^{-3}$  또는  $0.04 \times 10^{-3}$  내지  $0.08 \times 10^{-3}$  로 수 있다.

[0034] 즉, 본 발명에 의해 고순도의 망간화합물을 제조할 수 있다.

[0035] 이하, 실시예 등을 통해 본 발명을 더욱 상술하지만, 본 발명의 범주가 그것에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0036]

[0037] **실시예 1**

[0038]  $Mn_3O_4$ 를 주원료로 하는 망간산화물에 황산과 과산화수소를 투입하여 망간 침출액을 제조하였다. 이후, 중화정제 공정과 황화물 첨가로 기타 불순물을 제거한 망간 침출액의 망간과 마그네슘의 비율은 다음과 같다.

**표 1**

[0039]

성분	망간(Mn)	마그네슘(Mg)	Mg/Mn 비
Mg/L	25640.0	132.00	$5.1482 \times 10^{-3}$

[0040] 상기 침출액에 분말상의 가성소다 45%를 침전체로 반응당량비( $Mn^{2+} + 2NaOH \rightarrow Mn(OH)_2 + 2Na$ )의 10%를 추가하고, 이산화탄소를 반응용기에 투입시켜 고상의 탄산망간을 회수하고 분석을 위해 황산용액에 침출한 후, 초기실험용액과 동일한 부피의 용액을 제조한 후, 성분 분석을 수행하였다.

**표 2**

[0041]

성분	망간(Mn)	마그네슘(Mg)	Mg/Mn 비
Mg/L	25000.00	1.13	$0.0460 \times 10^{-3}$

[0042] **비교예 1**

[0043] 실시예의 마그네슘이 함유된 망간침출액을 기준으로 이산화탄소를 투입하지 않고, 탄산나트륨을 투입하여 탄산망간을 침전시킨 후, 고상의 탄산망간을 회수하고 분석을 위해 황산용액에 침출한 후, 실시예 1과 동일한 부피의 용액을 제조한 후, 성분 분석을 수행하여 하기 표 3에 기재하였다.

**표 3**

[0044]

성분	망간(Mn)	마그네슘(Mg)	Mg/Mn 비
%	43.7	0.0135	$0.4014 \times 10^{-3}$

[0045] 상기 표 2 및 3에 나타난 바와 같이, 제조되는 탄산망간을 분석한 결과 마그네슘 불순물의 함량이 실시예 1에 비해 비교예 1이 약 10배 이상 높게 측정되었다.

[0046] 상기 결과를 통해, 이산화탄소의 투입이, 망간산화물 중의 마그네슘의 제거에 효율적인 것을 확인할 수 있다.