

폐1차전지를 이용한 망간-아연페라이트 원료화 연구

신선명, 손정수, 양동효, 김수경, 김태현, 강진구, 김문호¹⁾

한국지질자원연구원 자원활용소재연구부

Study on preparation of Mn-Zn ferrites using spent primary batteries.

S.M. Shin, J.S. Sohn, D.H. Yang, S.K. Kim, T.H. Kim, J.G. kang, M.H. Kim

Minerals and Materials Processing Division, Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources

30 Gajung-dong, Yuseong-ku, Daejeon, Korea

1. 서론

연간 우리나라에서는 1만5천톤 이상의 건전지가 사용되고 있으며 함수은 폐전지인 산화은 전지, 수은전지는 2002년도까지 예치금부과대상으로 분류되어 처리되었으나 수거되지 않은 산화은 전지와 수은전지는 환경에 큰 영향을 미친다. 폐전지 발생량의 90% 이상을 차지하고 있는 폐전지 중의 망간전지와 알칼리전지는 수은이 없는 "green batteries"로 대치되고 있다. 그래서 "green batteries"는 일반폐기물로 처리되어 매립장에 단순 매립되거나 소각되고 있다. 그러나 이들 폐전지가 매립되거나 소각되는 경우 폐전지내 함유되어 있는 금속들이 침출수나 배가스 중으로 배출되어 환경을 오염시킬 수 있으므로 이들을 재활용하여 환경오염을 방지하고 유가금속을 재활용하는 기술의 개발이 필요하다.

폐망간전지에는 철, 망간, 아연이 각각 25%, 20%, 20%씩 함유되어 있고, 그외에 탄소, 플라스틱 및 전해액이 포함되어 있다. 본 연구는 폐전지로부터 나오는 파쇄산물을 전처리 공정을 거쳐 플라스틱 및 탄소분, 아연판들을 분리하고 난 후 남은 파쇄산물을 가지고 망간-아연 페라이트 원료화에 중점을 두어 그 특성을 파악하기 위한 기초 실험을 하였다.

2. 실험재료 및 방법

1) 시료

본 연구에서 사용한 시료는 2000년도 서울시 일부 구청에서 시범화사업으로 수거한 폐전지를 대상으로 하였으며 이때 수거된 폐전지에는 망간전지와 알칼리망간전지가 각각 58%, 32%를 차지하였다. 망간전지 및 알칼리망간 전지는 Table 1.에 나타난 바와 같이 외장 케이스, 양극, 음극 및 전해질로 구성되어 있으며 회수대상이 되는 물질은 철, 아연 및 망간으로 망간전지는 각각의 금속이 각각 20%, 22%, 15%로 이루어져 있으며, 알칼리망간전지에는 각 금속성분이 30%, 15%, 25%를 포함하고 있는 것으로 보고되어져있다.

Table 1. Compositions of Primary Batteries(%)

Battery	MnO ₂	Zn	Carbon	Collector (Electrode)	Case (Fe, Ni)	Electrolyte	Balance
Zinc-Carbon Battery	15	22.5	3	7.5	22.5	20.3	9.2
Alkaline Manganese Battery	26	11.2	4	4	34	14.8	06

2) 실험방법

Fig.2에 망간/알칼리망간전지의물리적 처리공정도를 나타내었다. 형상선별기에 의해 분리 선별되어진 전지중 폐망간전지를 대상으로 AA, C, D, 사각랜턴(4R25A)형을 각각 파쇄, 자력선별 및 입도분리가 연속공정으로 되어져 있는 기계를 이용하여 실험을 하였다.

이때 폐전지의 파쇄는 타발형 중속분쇄기를 사용하였으며 폐망간전지에 대해 회전날 하부에 각각 Ø20의 공경을 갖는 망을 설치하여 분쇄산물이 이 공정보다 작게 파쇄되어 배출되도록 하였다. 또한 본 실험에 사용된 자력선별기는 영구자석과 이송벨트로 구성되어 있으며, 파쇄기 배출후단에 설치되어있는 배출컨베이어에 이어져있는 연속식으로서 파쇄후 바로 파쇄물의 자성체부분과 비자성체부분으로 분리되도록 되어 있고 입도분리는 진동입도 분급기를 사용하였다. 그리고 비자성체중 +8 mesh 시료는 와전류선별기를 이용하여 Zn 판상과 탄소분, 플라스틱 등으로 분리하였다. -8 mesh 시료는 회전식 전기로에서 반응온도 900℃에서 열처리한 후 분체특성, 화학조성 및 코아 테스트등을 통하여 망간-아연 페라이트 원료의 적합성을 조사하였다.

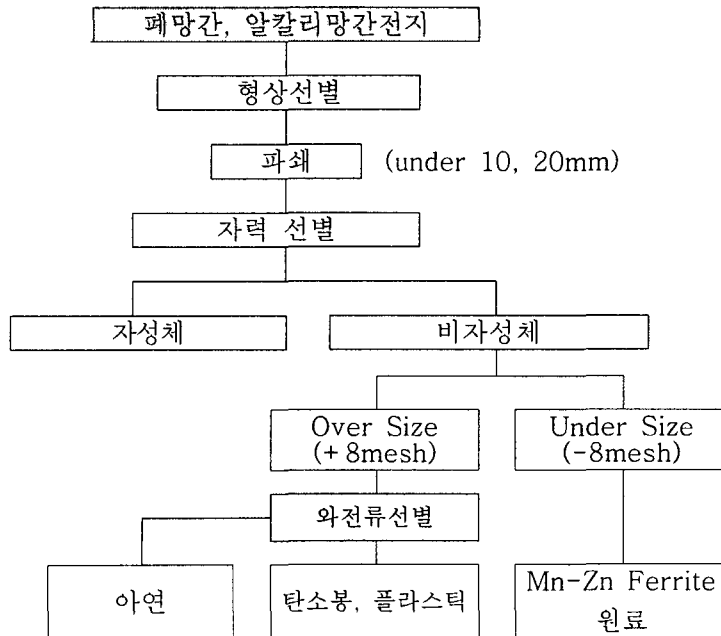


Fig. 1. 폐망간전지 및 알칼리망간전지 물리적 처리 공정도

3. 실험결과 및 고찰

형상선별기를 통하여 선별된 전지중 폐망간전지 AA, C, D 사각랜턴(4R25A)형을 대상으로

파쇄 및 자력선별 그리고 입도분리를 하였다.

폐망간전지 200kg을 파쇄하는데 소요된 시간은 투입하는 양의 정도에 따라 결정되나 약 7분정도 소요되었으며 폐망간전지의 경우 전 공정에서 검은 분진이 발생되는데 이를 보완하기 위해 분쇄기의 입·출부와 자력선별기 부분에 밀폐형의 집진설비를 설치하여 분진을 제거하였다.

Table 4.에 폐망간전지 size 별 파쇄물의 자성체와 비자성체의 함유량을 나타내었다. Table 4.에서 볼 수 있는 바와 같이 각각의 전지 200kg을 대상으로 파쇄, 자력선별 및 입도분리를 하였을 때 사각랜턴형(4R25A) 폐망간전지는 자성체가 0.75%, 비자성체가 97.5%였으며 AA, C, D 형 폐망간전지는 자성체가 25 ~ 30%, 비자성체가 85 ~ 87% 정도였으며 비자성체중 8 mesh over와 under의 비율은 폐망간전지의 size가 작아질수록 8 mesh under의 양이 증가되는 경향이 있음을 알 수 있었다.

Table 2. 폐망간전지의 size 별 자성체와 비자성체의 함유량

종 류	전지무게 (kg)	자성체		비자성체				손 실 량	
		무 계 (kg)	함유량 (%)	+ 8 mesh		- 8 mesh		무 계 (kg)	손실률 (%)
				Kg	Wt%	Kg	Wt%		
사각랜턴	200	1.5	0.75	80.75	40.375	114.25	57.125	3.5	1.75
D 형	200	25.5	12.75	52.28	26.14	121.92	60.96	0.3	0.15
C 형	200	30.0	15.0	50.70	25.35	116.30	58.15	3.0	1.5
AA 형	200	25.5	12.75	62.66	31.33	108.04	54.02	3.8	1.9
전 체	800	82.5	10.31	246.39	30.80	460.51	57.56	10.6	1.32

Table 3에는 8 mesh under 시료를 회전식 전기로에서 반응온도 900℃에서 열처리한 후 XRF분석을 통하여 화학조성을 나타내었다. 화학적조성을 보면 MnO가 42.50%, ZnO 37.81, Fe₂O₃ 7.46%가 함유되어 있는 것을 알 수가 있었다.

Table.3 망간전지 열처리 후의 화학조성

항 목	MnO	ZnO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	SiO ₂	K ₂ O
SZC	42.50	37.87	7.46	1.07	0.19	0.06	0.05	0.16	0.14

4. 참고문헌

- 1) 이화영, 조병원 : “폐전지 리사이클링 처리기술 현황”, 공업화학 전망, 3(2), 23-31, (2000)
- 2) 손정수 : “리사이클링백서, 1.3 폐건전지의 리사이클링”, 한국자원리사이클링학회, 95-100, (1999)
- 3) N. J. Weston : " Battery Sorting and Recycling : The European Metals Industry Approach", Proceedings of 11th International Seminar on Battery Waste Management, edited by S. P. Wolsky, Florida, Nov. 1-3, 1999, printed in USA(1999)
- 4) 도세욱, 류지태 : “미세구조 조절에 의한 고투자율 Mn-Zn Ferrite의 특성제어”, 한국자원리사이클링학회, 50-54, (1998)