

# 폐망간전지 폐알칼리망간전지 혼합파쇄물의 침출 거동

강진구, 신선명, 손정수, 양동효  
한국지질자원연구원 자원활용소재연구부

## A leaching behavior of crushed product from mixed zinc-carbon and alkaline battery

Jin-Gu Kang, Shun-Myung Shin, Jeong-Soo Sohn, Dong-Hyo Yang

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

### 1. 서 론

국내의 폐건전지의 대부분은 불연성 폐기물로서 매립되고 있으며 중금속의 용출문제 등으로 인하여 환경부하의 저감과 폐기물자원의 유효이용에 대한 요구가 커져가고 있다.

망간전지 및 알칼리망간 전지는 외장 케이스, 양극, 음극 및 전해질로 구성되어 있으며, 회수대상이 되는 물질은 철, 아연 및 망간으로 망간전지는 각각의 금속이 약 20%, 22%, 15%로 이루어져 있으며 알칼리망간전지에는 각 금속성분이 약 30%, 15%, 25% 포함되어 있다.

망간의 국내 수요는 약 70 만톤으로 전량 수입하고 있으며 제철용, 건전지 원료 및 비철 금속 합금산업에 주로 사용된다. 아연의 경우는 도금재료, 피복재료, 합금 등에 쓰이고 아연 광의 국내 생산량은 17,984톤이고 수입은 659,776톤으로 국내 자급도는 2.6 %에 불과하다. 따라서 자원 순환형 사회구축을 위해 폐전지 재활용 산업은 더욱 활성화 되어야 하고 필수적이라고 할 수 있다.

현재 폐망간전지 및 폐알칼리망간전지는 Pyrometallurgy 방법과 Hydrometallurgy 방법을 이용하여 재활용되고 있으며 Hydrometallurgy 방법을 이용하여 이들 전지를 재활용 할 경우에는 각각의 전지종류로 분리하여 처리하여왔다. 그러기 위해서는 수거된 폐전지를 분리선별해야 할 뿐만 아니라 각각의 처리를 위해 처리장치 역시 이중으로 설치해야 하는 초기 설비투자가 많이 소요되는 문제점이 있다.

따라서 본 연구에서는 더욱 경제적인 재활용 공정을 개발하기 위하여 폐망간전지 및 폐알칼리망간전지를 1:1로 혼합한 시료를 물리적 처리공정을 행하여 얻어진 분쇄산물을 대상으로 폐전지내에 함유되어 있는 아연 및 망간의 침출거동에 대한 기초적인 연구를 하였다.

### 2. 실험 시료 및 방법

#### 1) 시료

본 실험에 사용된 시료는 폐망간전지 및 폐알칼리망간전지를 1:1로 혼합 분쇄하고 자력선별하여 망간 및 아연을 농축시킨 8 mesh under size 분쇄산물을 대상으로 하였다. 또한 시료 중에 회수대상이 되는 아연, 망간, 철 등의 성분비는 원자흡광분석기(AA\_400, Varian Atomic Absorption Spectro -photometer)로 분석하였으며 그 결과를 Table 1.에 나타내었다.

Table 1. Chemical compositions of the powder of 1:1 mixed spent zinc-carbon battery and alkaline battery produced from crushing and magnetic separation process. (wt.%)

powder size	Mn	Zn	Fe
-8 mesh	25.0	20.2	2.2

망간, 아연 및 철의 성분비가 각각 25.0 wt.%, 20.3 wt.%, 2.2 wt.%로 아연과 망간의 성분비에 비해 철의 성분비가 상대적으로 낮은 이유는 폐망간전지 분쇄산물을 자력선별법으로 처리하여 철을 먼저 분리, 회수하였기 때문이다. 그러므로 본 실험에서는 아연과 망간의 침출거동만을 조사하였다.

## 2) 실험 방법

침출 실험은 Fig. 1.에서 보는 바와 같은 1ℓ용량의 침출 반응조에서 실시하였다. 이 반응조의 온도는 자동온도조절장치에 의하여 일정하게 유지하였고, 가열맨틀(heating mantle)을 이용하여 반응조를 가열하였으며, 별도로 부착된 온도계로 용액 중의 온도를 확인하였다. 직경 60mm인 테플론제 패들(paddle)로 침출용액을 교반하였으며, 실험시 용액의 증발을 방지하기 위하여 응축기를 반응조 상부에 설치하여 냉각수를 통과시켰다. 황산과 증류수를 적당량 섞어 일정한 농도로 조절된 침출용액 500ml를 반응조 안에 넣고 가열맨틀에 설치한 후, 실험 온도까지 가온하였다. 실험온도에 도달하면 일정한 속도로 용액을 교반하면서 일정량의 시료를 반응조에 투입하여 침출반응을 시작하였다. 침출반응 실험시간은 시료 장입순간으로부터 60분으로 하였으며 시료 채취는 0분, 5분, 15분, 30분, 60분으로 모두 5회에 걸쳐 각각 5ml 씩 하였으며, 이를 회석하여 원자흡광분석기를 이용하여 아연과 망간의 농도를 분석하였다.

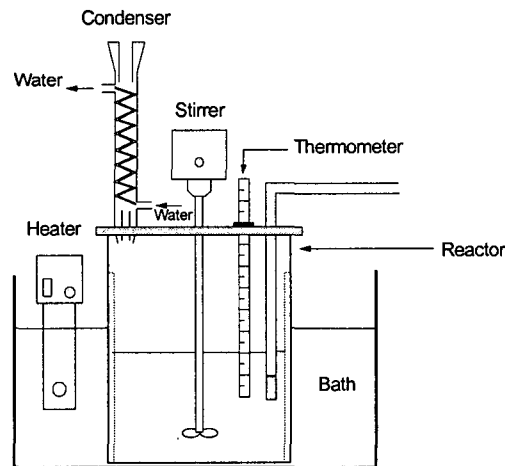


Fig. 1. Schematic diagram of leaching reactor.

## 3. 실험결과 및 고찰

### 1) 황산농도의 영향

혼합분쇄산물을 황산농도 0.5M ~ 3.0M, 반응온도 60℃, 교반속도 200 r.p.m. 및 고액비 100g/L에서 침출하였으며, 그 결과를 Fig. 2.에 나타내었다. 그래프에서 알 수 있듯이 Zn의

경우, 침출율은 황산의 농도가 증가할수록 증가하였고, 황산농도 1.0M 이상에서는 90% 이상의 침출율을 나타내었다. Mn의 경우도 황산농도가 증가할수록 침출율이 증가하였으며 2.0M 황산용액에서는 45% 이상의 침출율을 나타내었다. Mn의 침출율이 45% 이상의 침출율을 보이는 이유는 분쇄산물내의 망간산화물이  $Mn_2O_3$ 나  $Mn_3O_4$  뿐만 아니라 황산에 난용해성인  $MnO_2$ 도 상당량 존재하기 때문인 것으로 사료된다.

## 2) 반응온도에 의한 영향

혼합분쇄산물을 황산농도 2.0M, 교반속도 200r.p.m., 고액비 100g/L에서 반응온도를 40℃, 60℃, 80℃로 변화시켜가며 침출 실험한 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 온도가 증가할수록 Zn의 침출율은 변화가 없었으며 모든 경우에 침출율이 거의 95% 이상임을 알 수 있어 Zn의 침출율이 매우 높음을 알 수 있었고, Mn의 경우에는 온도증가에 따라 침출율이 약간 증가하였다. 따라서 온도에 따른 두 금속의 침출효율의 변화가 거의 없으므로 40℃가 적절할 것으로 사료된다.

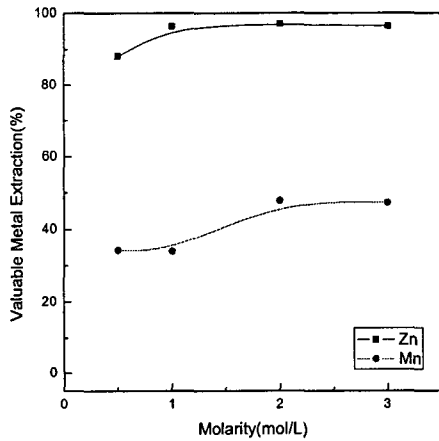


Fig. 2. The effect of sulfuric acid concentration on the leaching of Zn and Mn. (100g/L S/L, 60℃ and 200 r.p.m.)

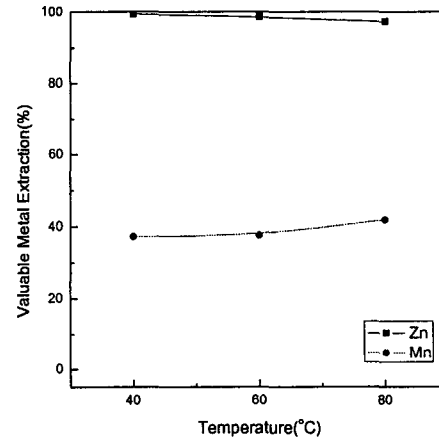


Fig. 3. The effect of temperature on the leaching of Zn and Mn. (2.0M  $H_2SO_4$ , 100g/L S/L, 40℃, 200 r.p.m.)

## 3) 교반속도에 의한 영향

혼합분쇄산물을 황산농도 2.0M, 반응온도 40℃, 고액비 100g/L에서 교반속도를 100 r.p.m., 200 r.p.m., 300 r.p.m.으로 변화시켜 침출 실험한 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 교반속도가 증가함에 따라 Zn과 Mn의 침출율이 증가하는 것을 확인할 수 있었고, 교반속도 200 r.p.m. 이상에서는 크게 변화가 없는 것을 알 수 있었다.

## 4) 고액비에 의한 영향

혼합분쇄산물을 황산농도 2.0M, 반응온도 40℃, 교반속도 200r.p.m.에서 고액비를 100g/L, 150g/L, 200g/L로 증가 및 1.0M 황산용액, 반응온도 60℃에서 고액비를 1:5, 1:10와 1:20으로 변화하여 침출실험한 결과를 Fig. 5에 나타내었으며 Fig. 5에서 볼 수 있는 바와 같이 고액비가 증가함에 따라 Zn과 Mn의 침출율은 감소하는 것을 알 수 있었다.

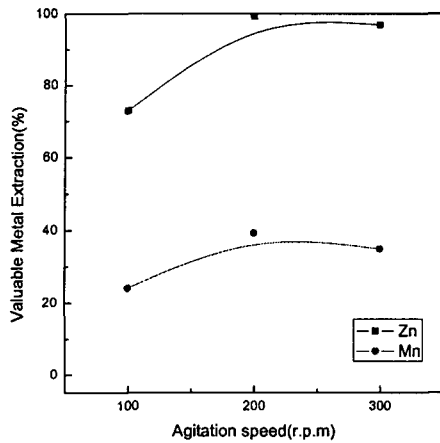


Fig. 4. The effect of agitation speed on the leaching of Zn and Mn. (2.0M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 100g/L S/L, 40°C)

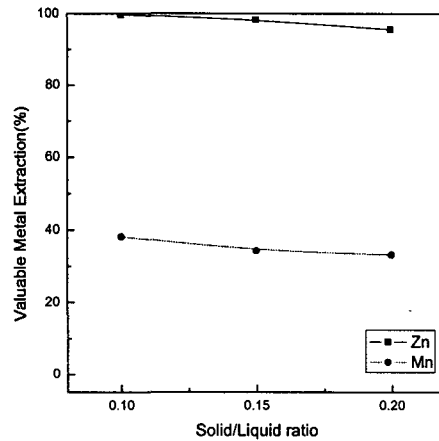


Fig. 5. The effect of solid/liquid ratio on the leaching of Zn and Mn. (2.0M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 60°C, 200 r.p.m.)

#### 5) 환원제에 의한 영향

이상의 결과로부터 황산에 의한 Zn의 침출율은 높음을 알 수 있었으나 Mn의 경우는 추출율이 40% 정도로 낮음을 알 수 있었다. 따라서 과산화수소를 MnO<sub>2</sub>의 환원제로 이용하여 Mn의 침출율 변화를 살펴보았다. 황산농도 2.0M, 반응온도 40°C, 교반속도 200 r.p.m.에서 과산화수소의 양을 2 ~ 8 vol.%로 변화시키면서 Zn과 Mn의 침출율을 Fig. 6.에 나타내었다. 과산화수소를 4 vol.% 첨가하였을 때 Zn과 Mn의 침출율은 모두 99% 이상임을 알 수 있었으며 그 이상의 양에서는 침출율이 조금 감소되는 것을 알 수 있었다.

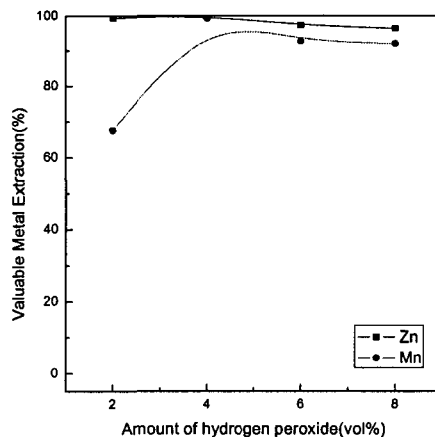


Fig. 6. The effect of reaction time on the leaching of Zn and Mn with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a reducing agent. (2.0M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 100g/L S/L, 40°C and 200 r.p.m.)

#### 4. 결론

1) 황산농도가 증가함에 따라 Zn과 Mn의 침출율이 약간 증가하는 것을 알 수 있었고 교반

속도 200 r.p.m 이상에서 Zn과 Mn의 침출율의 변화가 미미함을 알 수 있었으며 반응온도, 고액비에 따른 침출율 변화가 미미함을 알 수 있었다.

2) 환원제로 과산화수소를 첨가하지 않은 조건에서 Zn의 침출율은 95% 이상, Mn의 침출율은 40% 이상이었으나 과산화수소를 4 vol.% 첨가한 경우 Zn과 Mn의 침출율은 모두 99% 이상으로 Mn의 침출율은 2배 이상 증가되는 것을 알 수 있었다.

## 5. 참고문헌

- 1) 신선명, 강진구, 손정수, 양동효, 김태현, 김수경, 폐망간전지 분쇄산물로부터 산 및 알칼리 침출 비교 분석, 한국지구시스템공학회 춘계학술발표회, p. 253~258, 2005.
- 2) 강진구, 신선명, 손정수, 양동효, 김태현, 김문호, 폐망간전지의 재활용 상용화를 위한 물리적 처리 방안, 한국지구시스템공학회 춘계학술발표회, p. 357~362, 2004.
- 3) S.M. Shin, Sulfuric Acid Leaching of Manganese and Zinc from Spent Zinc-Carbon Battery using Hydrogen Peroxide as a Reducing Agent, J. of Korean Inst. of Resources Recycling, Vol. 41, No. 4, p. 1. 2004.
- 4) S.M. Shin, J.S. Sohn, M.H. Kim, D.H. Yang, T.H. Kim, J.G. Kang, Study of Metal Recovery Process from Alkaline Manganese Battery Waste, GRAMAR 2004, p. 430~434, 2004.
- 5) S.M. Shin, J.S. Sohn, D.H. Yang, M.H. Kim, S.K. Kim, T.H. Kim, J.T. Park, The leaching of manganese and zinc from spent alkaline manganese battery using hydrogen peroxide as a reducing agent, JSWWE 15th, p. 85~87, 2004.
- 6) Sahoo R.N., Naik P.K. and Das S.C., Leaching of manganese from low grade manganese ore using oxalic acid as reductant in sulphuric acid solution, Hydrometallurgy, Vol. 62, p. 157~163, 2001.
- 7) 손정수, 안종관, 박경호, 전호석, 폐망간전지/알칼리망간전지 자원화를 위한 물리적 처리, 한국자원리사이클링학회지, Vol. 10, No. 3, p. 43-50, 2001.
- 8) M. Kawahara, T. Mitsuo, Dilute Sulfuric Acid Leaching of Manganese Nodules using Hydrogen Peroxide as a Reductant, J. of Mining and Material Processing Institute of Japan, Vol. 108, No. 5, p. 396~401, 1992.