

망간/알칼리망간전지로부터 유가금속 재활용 방법

신선명, 손정수, 강진구, 양동효, 김태현
한국지질자원연구원 자원활용소재연구부

Recycling Method of Valuable Metal from spent Zinc-Carbon battery and allaline battery

Shun-Myung Shin, Jeong-Soo Sohn, Jin-Gu Kang, Dong-Hyo Yang, Tae-Hyun Kim
Minerals and Materials Processing Division, Korea Institute of Geoscience & Mineral Resources

1. 서론

폐전지의 재자원화는 지구환경문제, 자원·에너지문제를 해결하기 위한 중요한 과제이다. 근년 전지의 생산량은 전자제품의 수요가 급증함에 따라 전지의 수요량도 기하급수적으로 증가하고 있다. 그러나 전체 전지 사용량의 80% 이상을 차지하는 1차전지인 망간전지와 알칼리망간전지는 재활용되지 못하고 일반폐기물로 처리되고 있어 지구환경보전, 자원·에너지 문제의 관점에서 유효이용의 필요가 높아지고 있다.

폐망간전지 및 폐알칼리망간전지에는 망간, 아연, 철이 각각 20%, 22%, 15%와 30%, 15%, 25%씩 함유되어 있고 그 외에 탄소, 플라스틱 및 전해액이 포함되어 있다.

폐전지 재활용을 통하여 전락광물인 망간, 아연, 니켈, 철등을 국내에서 원료로 확보가 가능하며 쓰레기 발생량 감소에 기여하고 폐전지로 인한 환경오염을 방지할 수 있다. 또한 폐망간/알칼리 망간전지를 연간 만톤 재활용하는 경우 망간 1,700톤, 아연을 2000톤을 회수할 수 있어 외국에서 수입되는 망간 및 아연의 수입대체 효과를 기대할 수 있을 것으로 사료된다. 따라서 본 연구는 폐망간전지의 재활용 상용화를 위한 물리적 처리방안 및 화학적 처리공정에 대한 연구를 수행하여 상용화할 수 있는 폐망간전지, 폐알칼리망간전지의 재활용 기술을 확립하는데 목적을 두었다.

2. 실험 시료 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 알칼리망간전지는 Table. 1에 나타낸 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 보고되어져 있다.

폐망간전지를 물리적 처리 장치를 이용하여 파쇄 및 자력선별 후 8 mesh under의 분말시료를 NaOH 침출 및 H₂SO₄ 침출시료로 사용하였다. 이때 폐망간전지는 각각의 종류가 임의의 양만큼 섞여있는 상태에서 파쇄하였으며, 파쇄기의 망 크기는 $\varnothing 20\text{mm}$ 인 것을 사용하였다. 침출시료는 물리적으로 처리된 입도 분리를 마친 8 mesh under의 분말시료를 가지고 침출실험을 하였다. 또한 전해채취는 NaOH 침출여액을 이용하였으며 Mn-Zn Ferrite 공침실험은 H₂SO₄ 침출용액 및 전해채취 후 남은 여액을 사용하여

실험을 하였다. 그리고 침출에 사용된 시약은 H_2SO_4 (D.S.P.GR Reagent, Korea)와 $NaOH$ (D.S.P.GR Reagent, Korea)을 사용하였다.

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.1에 망간/알카리망간전지의 재활용 처리공정도를 나타내었다. 형상선별기에 의해 분리 선별되어진 전지를 각각 파쇄, 자력선별 및 입도분리가 연속공정으로 되어져 있는 기계를 이용하여 실험을 하였다. 그리고 비자성체중 +8 mesh 시료는 와전류선별기를 이용하여 Zn 판상과 탄소분, 플라스틱 등으로 분리하였다.

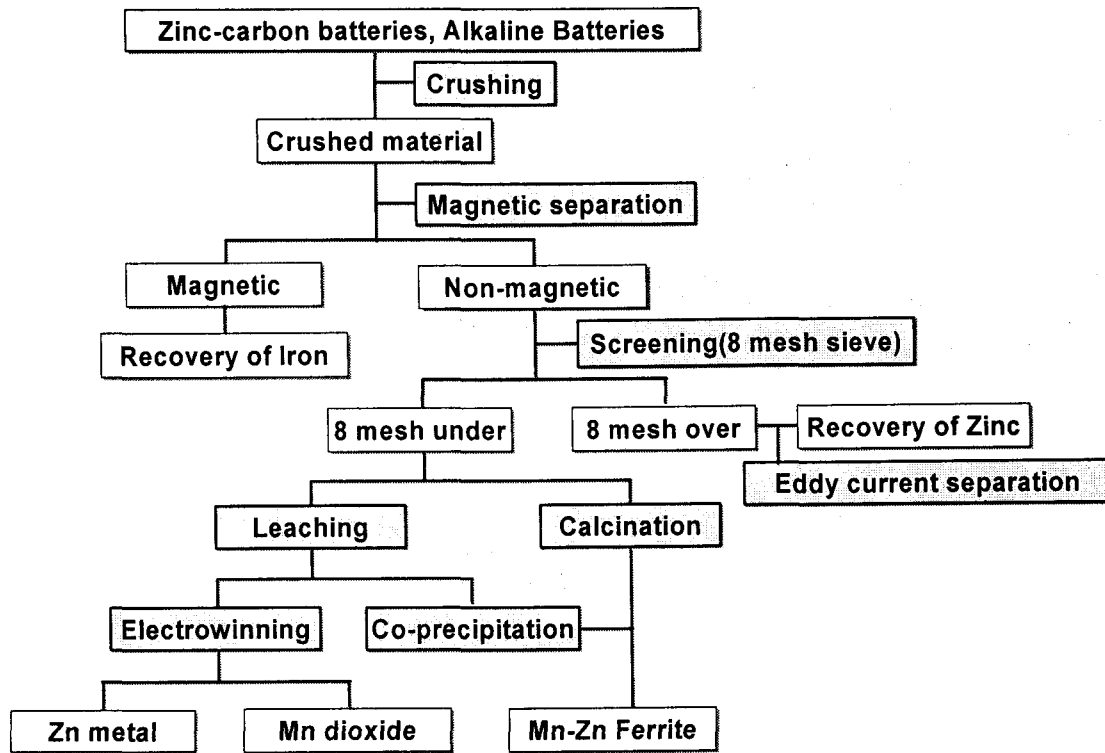


Fig.1 망간/알카리망간전지의 재활용 처리공정도

또한 폐전지 8 mesh under 분말을 이용하여 열처리에 의한 망간-아연 페라이트 원료화 및 침출시료로 하여 아연을 회수하는 공정과 공침법을 이용한 망간-아연 페라이트를 제조하는 실험을 행 하였다.

3. 실험결과 및 고찰

1) 폐전지의 물리적 처리

Fig. 2, 3에 폐망간전지 및 알카리망간전지내의 Fe, Mn, Zn의 함량을 나타내었다. Fig. 2에서 볼 수 있는 바와 같이 폐망간전지의 분쇄산물을 자성체, 비자성체 8 mesh over, 비자성체 8 mesh under로

나누었다. 이때 자성체, 비자성체 8 mesh over, 비자성체 8 mesh under의 경우 각 유가금속의 함량은 Fe의 경우 각각 10.24%, 0.12%, 1.42%임을 알 수 있어 대부분의 Fe가 자력선별에 의해 회수되는 것을 알 수 있었고, Mn의 경우는 0.05%, 2.30%, 17.48%였으며, Zn의 경우는 0.02%, 8.85%, 15.49%임을 알 수 있었다.

Fig.3의 페알카리망간전지의 경우 8 mesh under 내의 Mn과 Zn의 함량은 각각 18%와 14%였다.

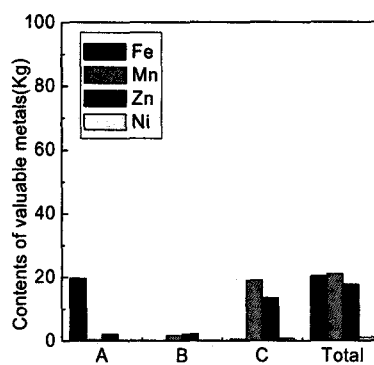
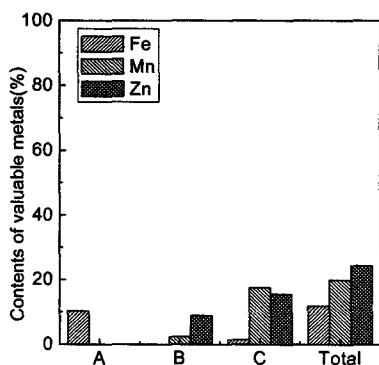


Fig. 2. 폐망간전지내의 Fe, Mn, Zn의 함량 Fig. 3. 페알카리 망간전지내의 Fe, Mn, Zn의 함량
(A : 자성체, b : 비자성체 +8 mesh, C : 비자성체 -8 mesh)

2) 폐망간전지 8 mesh under 시료의 NaOH 침출

4M NaOH, 반응온도 80°C, 교반속도 200 r.p.m., 고액비 1:10(500g/5000ml)에서 60분동안 침출한 결과를 Fig. 4.에 나타내었다. Zn과 Mn의 침출율은 각각 64.5%, 0.1% 미만이었으며 이때 용액내의 Zn의 양은 12.75g/L였다.

3) 폐망간전지 8 mesh under 시료 및 NaOH 침출 후 잔사 혼합물의 H₂SO₄ 침출

H₂SO₄ 침출시료는 NaOH 침출 후 발생된 잔사 336.9g 과 폐망간전지 8 mesh under 시료 163.1g을 혼합하여 500g으로 만든 것을 사용하였다.

3M H₂SO₄, 반응온도 60°C, 교반속도 200 r.p.m., 고액비 1:10(500g/5000ml), H₂O₂ 6 vol.% 에서 60분 동안 침출한 결과를 Fig. 5.에 나타내었다.

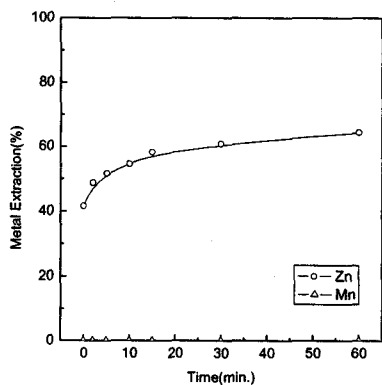


Fig. 4. The leaching rate of Mn, Zn by NaOH solution
(4M NaOH, 80°C, 200 r.p.m., 60min)

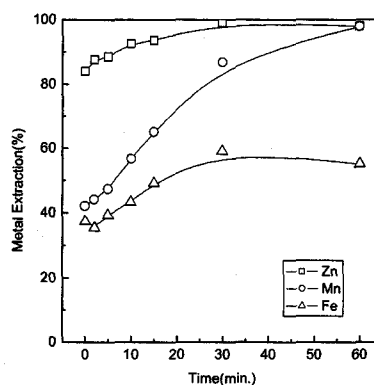


Fig. 5. The leaching rate of Mn, Zn and Fe by Sulfuric acid
(3M H₂SO₄, H₂O₂ 6 vol.%, 60°C, 200 r.p.m., 60min)

Fig. 5.에서 볼 수 있는 바와 같이 Mn, Zn, Fe의 침출율은 시간이 지남에 따라 각각 97.9%, 98.0%, 55.2%인 것을 알 수 있었으며 침출용액 내의 Mn, Zn 및 Fe의 함량은 각각 23.4g/L, 14.6g/L, 0.22g/L임을 알 수 있었다.

4) 공침법을 이용한 Mn-Zn Ferrite의 합성

공침법을 이용하여 H₂SO₄ 침출용액 및 전해채취 후 남은 여액을 pH조절제 및 Zn의 원료로 이용하여 Mn-Zn Ferrite powder를 제조하였다.

제조된 공침용액은 1L 용량의 파이렉스 반응조에서 온도 80°C, 500 r.p.m., O₂ gas 1.5L/ min에서 60분 동안 반응시켰다. 여과 후 침전물은 100°C에서 12시간 건조시켰으며, 건조 후 제조된 분말은 XRD 및 SEM을 이용하여 분말의 결정상을 분석하였다.

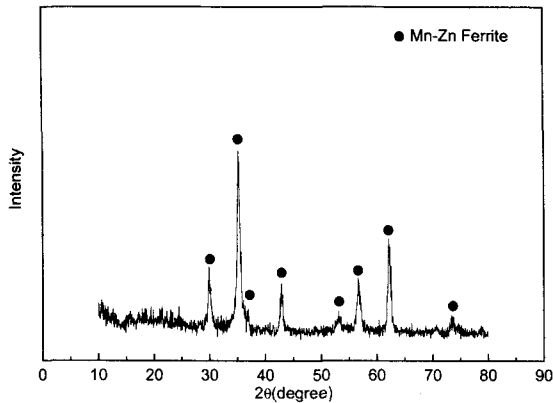


Fig. 6. XRD analysis of Mn-Zn Ferrite

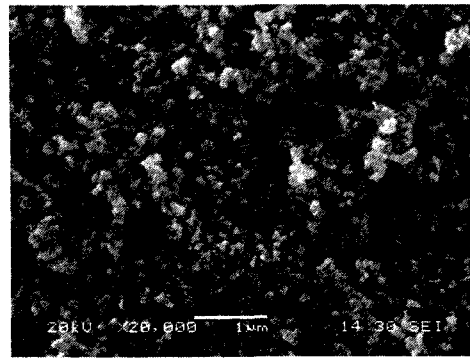


Fig. 7. SEM image of Mn-Zn Ferrite

제조된 분말을 XRD로 분석한 결과 Fig. 6.에서 볼 수 있는 바와 같이 spinel 구조를 가지는 Mn-Zn Ferrite 단일 결정상임을 알 수 있었으며, 폐망간전지를 이용하여 침출과 공침과정을 통해 Mn-Zn Ferrite 원료로 직접 저온 합성할 수 있음을 알 수 있었다.

또한 이 powder를 SEM을 이용하여 결정모양을 확인해본 결과 Fig. 7.에서 볼 수 있는 바와 같이 약 20nm 정도의 구형의 Mn-Zn Ferrite 입자가 생성된 것을 확인할 수 있었다.

참고문헌

- 1) 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*, 62, p. 157~163., 2001.
- 2) X. Meng, K.N. Han, The Principles and Applications of Ammonia Leaching of Metals - A Review, *Min. Proc. & Ext. Met. Review*, Vol. 16, p. 23, 1996.
- 3) 김광훈, "도금액 분석을 위한 정량분석", *동화기술*, p. 185~186.
- 4) S. Gürmen and M. Emre, "A laboratory-scale investigation of alkaline zinc electrowinning", *Minerals Engineering*, Vol. 16, Issue. 6, p. 559~562., 2003.
- 5) 이경희 외, 습식합성에 의한 Mn-Zn Ferrite의 생성반응에 관한 연구, *한국세라믹학회지*, Vol 30. No1, p. 55~61, 1994.
- 6) T. Takada and M. Kiyama, "Preparation of Ferrites by wet Method", *Proc, Int. Conf. Ferrites*, p. 69~71, 1970.