

황산에 의한 폐망간電池로부터 亞鉛과 망간의 浸出

孫炫泰* · 安鍾寬 · *孫廷秀 · 朴庚鎬 · 朴仁龍*

韓國地質資源研究院 資源活用研究部, *한밭大學校 材料工學科

Sulfuric Acid Leaching of Zinc and Manganese from Spent Zinc-Carbon Battery

Hyun-Tae Sohn*, Jong-Gwan Ahn, *Jeong-Soo Sohn,
Kyoung-Ho Park and In-Yong Park*

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

**Department of Materials Engineering, Hanbat National University*

요 약

분쇄, 자력선별을 통하여 철 성분을 제거한 폐망간전지 분말을 대상으로 침출제 농도, 온도, 고액비, 교반속도 등을 변화시키면서 황산용액에서 아연과 망간의 침출실험을 수행하였다. 침출시료의 X선 회절분석 결과 아연은 금속아연과 아연산화물, 망간은 이산화망간과 +3가 망간산화물로 존재하고 있어 황산에 의한 아연의 선택침출이 어렵다는 것을 확인하였다. 폐망간전지의 분쇄산물을 대상으로 황산침출을 행한 결과 고액비 1:10, 황산농도 1 M, 반응온도 60°C, 교반속도 200 r.p.m에서 60분간 침출하였을 때 아연과 망간의 침출율은 각각 92%, 35%로 나타났으며, 반응 후 침출용액의 pH는 0.75, 침출용액 중 아연 및 망간의 농도는 각각 19.5 g/l, 7.8 g/l 이었다. 폐망간전지 분말의 황산침출시 망간의 침출율을 향상시키기 위해서는 환원제의 사용이 필요함을 알 수 있었다.

주제어: 폐망간전지, 황산, 침출, 망간, 아연

ABSTRACT

Characteristics on the sulfuric acid leaching of zinc and manganese from the spent zinc-carbon battery powders obtained by crushing and magnetic separation, were investigated with the variation of sulfuric acid concentration, reaction temperature, stirring speed and solid/liquid ratio. The sample powders were composed of Zn metal, ZnO, MnO₂ and Mn₂O₃, and it was found that the selective leaching of zinc was difficult in this system. At the condition of S/L ratio 1:10, 1M H₂SO₄, 60°C and 200 rpm, leaching rate of Zn and Mn are 92% and 35% respectively. The concentration of Zn and Mn in the leaching solution are 19.5 g/l, 7.8 g/l and pH of that solution is 0.75. It was confirmed that reducing agent should be added to increase the leaching rate of manganese with sulfuric acid.

Key words: Zinc-Carbon battery, Mn, sulfuric acid, leaching, Zn

1. 서 론

생활수준의 향상과 더불어 전자제품의 수요가 급증함에 따라 전지의 수요량도 기하급수적으로 증가하고 있다. 그러나 전체 전지 사용량의 80% 이상을 차지하는

1차 전지인 망간전지와 알칼리망간전지는 재활용되지 못하고 일반폐기물로 폐기되고 있다. 폐망간전지에는 유가금속인 망간, 아연, 철이 각각 20%, 20%, 15%씩 함유되어 있고, 그 외에 탄소, 플라스틱 및 전해액이 포함되어 있다. 또한 폐전지를 재활용하게 되면 쓰레기 발생량을 줄일 수 있고 폐전지로 인한 환경오염을 방지할 수 있으며, 외국에서 수입되는 망간 및 아연의 수입대

* 2002년 7월 8일 접수, 2002년 8월 10일 수리

* E-mail: jss@kigam.re.kr

체 효과를 기대할 수 있다.

아연의 재활용에 대한 연구결과는 건식법과 습식법을 이용하여 아연 폐기물로부터 아연을 회수하는 공정들이 여러 연구자들에 의해 보고¹⁻⁴⁾되고 있다. 플라즈마 아크법 등으로 아연을 휘발 회수하는 방법 등의 건식처리법이 외국에서는 공업화되었으나 아연의 제거가 완전히 이루어지지 않으며, HTMR¹⁾(high temperature metals recovery)이라는 고온처리법등은 에너지 소모가 많고, 경제성을 갖기 위해서는 대용량의 공정이 필요한 단점이 있다. 습식처리법의 연구는 Dreisinger,²⁾ Pearson,³⁾ Cruells⁴⁾ 등이 황산용액을 이용하여 침출할 경우, 아연을 80%이상 침출할 수 있다는 연구결과를 발표하였다. 또 폐망간전지 재활용 공정을 개발하고 있는 프랑스의 Zimaval Technology에서는 아연을 NaOH로 침출하여 아연을 먼저 회수한 후 망간을 산침출로 회수하는 공정⁵⁾을 확립하였다. 하지만 국내에는 상용화된 폐망간전지, 폐알칼리망간전지 재활용 기술은 없는 상태이며 현재 이에 대한 기초연구가 진행 중에 있다.

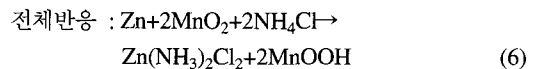
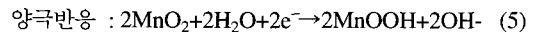
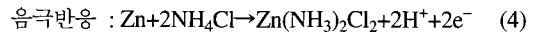
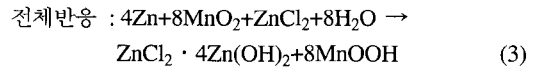
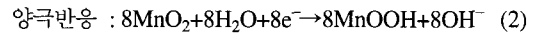
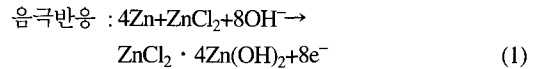
본 내용은 황산을 침출제로 사용하여 폐망간전지로부터 아연과 망간을 침출시킨 뒤 침출용액으로부터 황산망간, 황산아연 등의 중간 생성물을 회수하는 습식처리공정의 기초연구로서 기계적/물리적 처리공정을 통해 얻어진 폐망간전지 분쇄산물을 대상으로 황산용액에 의한 아연 및 망간의 침출특성을 조사하였다. 특히 저농도 황산을 사용하는 경우 아연과 망간의 선택적 침출이 가능한지를 검토하였고 아울러 황산농도, 반응온도, 고액비 및 교반속도 등이 아연 및 망간의 침출율에 미치는 영

향을 조사하였다.

2. 시료 및 실험방법

2.1. 시료

망간전지의 구성은 주석이 도금된 철제 케이스, 아연이 주성분인 음극, 흑연과 이산화망간으로 구성된 양극 및 염화아연, 염화암모늄으로 이루어진 전해질 등으로 구성되어 있으며 회수대상이 되는 금속들은 아연, 망간 및 철 등이다. 망간전지의 전해액으로 염화아연이 사용된 경우에는 식 1), 2) 및 3)의 반응식에 의해 방전반응이 진행되고 전해액으로 염화암모늄이 사용되는 경우에는 식 4), 5), 6)과 같은 반응이 진행되어 음극에서는 아연 금속이 산화되고 양극에서는 이산화망간이 환원된다.



폐망간전지 분쇄산물의 XRD 패턴을 분석한 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 그림에서 보면 윗 식들의 전지 방

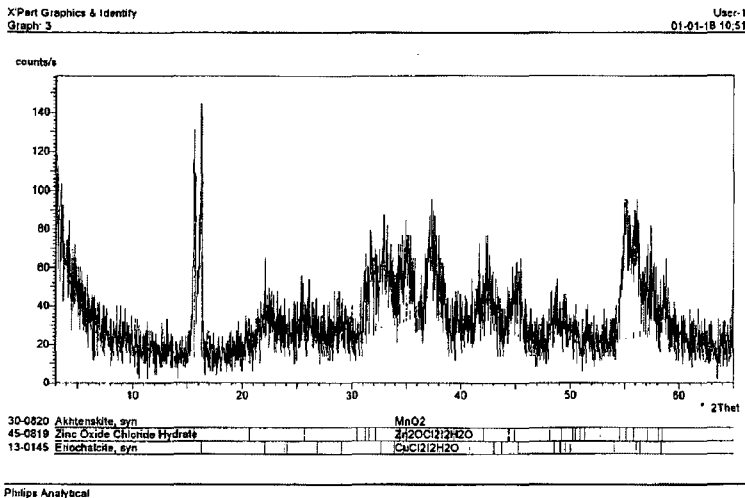


Fig. 1. XRD diffraction patterns of spent zinc-carbon battery.

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

powder size	Fe	Zn	Mn
-8 mesh	1.95	20.86	22.44

전반응으로 인하여 아연은 산화반응을 통하여 아연화합물 형태(Zinc Oxide Chloride Hydrate)로 존재하고 있었으며 이산화망간은 일부가 방전반응으로 Mn_2O_3 로 환원되어 MnO_2 와 공존하는 것을 확인할 수 있었다.

본 침출실험에 사용된 시료는 폐망간전지를 분쇄하고 자력선별하여 망간 및 아연을 농축시킨 -8 mesh 분쇄산물을 대상으로 하였다.⁶⁾ 또한 시료 중에 회수대상이 되는 아연, 망간, 철 등의 성분비는 ICP(JY38 plus, Jobin-Yvon Co., UV25, Labtest Co.)로 분석하였으며 그 결과를 Table 1에 나타내었다. 아연, 망간 및 철의 성분비가 각각 20.86%, 22.44%, 1.95%로 아연과 망간의 성분비에 비해 철의 성분비가 상대적으로 작은 이유는 폐망간전지 분쇄산물을 자력선별법으로 처리하여 철을 먼저 분리, 회수하였기 때문이다.

2.2. 실험방법

침출 실험은 1 l용량의 파이렉스 반응조에서 실시하였다. 이 반응조의 온도는 자동온도조절장치에 의하여 일정하게 유지하였고 가열맨틀(heating mantle)을 이용하여 반응조를 가열하였으며, 별도로 부착된 온도계로 용액 중의 온도를 확인하였다. 직경 60 mm인 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 500 ml를 반응조 안에 넣고 가열맨틀에 설치한 후 실험온도까지 가온하였다. 실험온도에 도달하면 일정

한 속도로 용액을 교반하면서 일정량의 시료를 반응조에 투입한 후 침출반응을 시작하였다. 침출반응 실험시간은 시료 장입순간으로부터 60분으로 하였으며 2분, 5분, 10분, 20분, 30분, 60분 6회에 걸쳐 각각 10 ml 씩 표준 채취한 후, 희석하여 원자흡광분석기(AA_400, Varian Atomic Absorption Spectrophotometer) 및 ICP(JY38 plus, Jobin-Yvon Co., UV25, Labtest Co.)를 이용하여 아연과 망간의 농도를 분석하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 황산에 의한 시약급 ZnO 및 MnO_2 의 침출거동

황산용액에 의한 폐망간전지 시료내의 아연과 망간 산화물의 침출반응에 대한 표준자유에너지는 Table 2와 같이 나타낼 수 있다. 식④를 제외한 나머지는 자발적인 반응의 진행이 예상되므로 역반응은 고려하지 않아도 될 것으로 생각된다. 식④의 이산화망간은 화학적으로 안정하기 때문에 일반적인 산침출로는 침출율이 매우 낮은 것으로 사료된다.

만일 망간이 이산화망간으로 전량 존재한다면 황산용액에서 망간이 침출되지 않을 것으로 사료되어 이를 확인하고자 시약급 ZnO와 MnO_2 (Junsei chemical Co, Ltd, G.R급)를 Table 1의 조성비로 혼합시켜 2.0M 황산용액, 고액비 1:10 그리고 반응온도 60°C에서 60분간 침출실험을 행하였다. Fig. 2에서 보는 바와 같이 ZnO의 경우 98% 이상 침출되며, MnO_2 의 경우 2% 미만으로 나타나 폐망간전지 시료 내에 망간이 전량 이산화망간으로 존재한다면 아연만을 선택적으로 침출하는 것이 가능함을 알 수 있었다.

3.2. 황산농도의 영향

폐망간전지 시료를 대상으로 황산용액의 농도를 0.25M에서 2.0M까지 변화시키면서 60°C, 200 r.p.m.의

Table 2. Standard free energy (ΔG°) of the chemical reactions of leaching process^{7,8)}

No.	Chemical reaction of leaching process	Standard free energy (ΔG°)
①	$Zn + H_2SO_4 \rightarrow ZnSO_4 + H_2$	-35.184 kcal/mol
②	$ZnO + H_2SO_4 \rightarrow ZnSO_4 + H_2O$	-14.994 kcal/mol
③	$MnO + H_2SO_4 \rightarrow MnSO_4 + H_2O$	-24.23 kcal/mol
④	$MnO_2 + H_2SO_4 \rightarrow MnSO_4 + H_2O + 1/2O_2$	0.01 kcal/mol
⑤	$Mn_2O_3 + H_2SO_4 \rightarrow MnSO_4 + MnO_2 + H_2O$	-9.89 kcal/mol
⑥	$Mn_3O_4 + 2H_2SO_4 \rightarrow 2MnSO_4 + MnO_2 + 2H_2O$	-27.08 kcal/mol

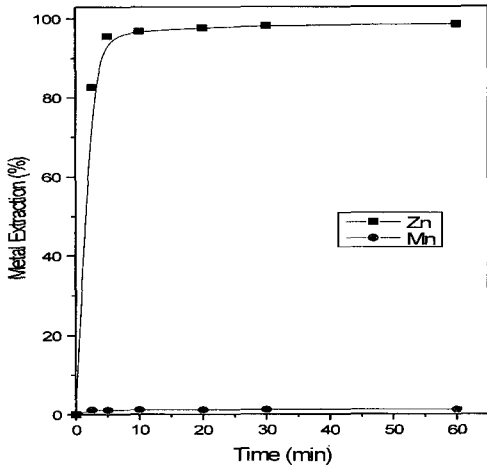


Fig. 2. The leaching behavior of ZnO and MnO₂ by sulfuric acid (2.0M H₂SO₄, 60°C, 200 r.p.m.).

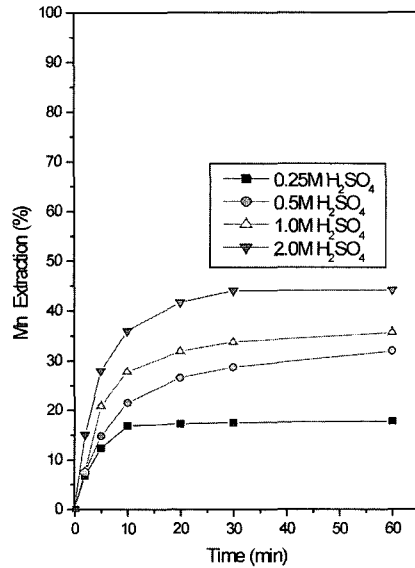


Fig. 4. Leaching behavior of Mn in sulfuric acid solution with various sulfuric acid concentration (60°C, 200 r.p.m.).

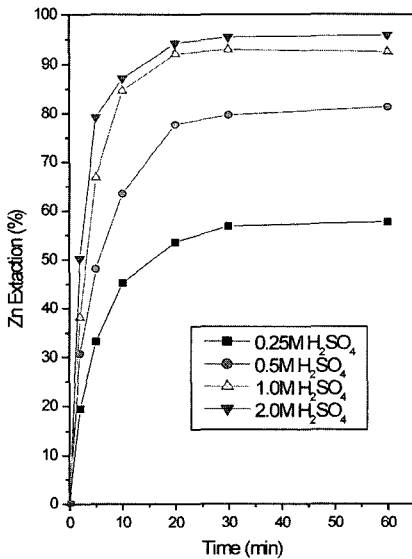


Fig. 3. Leaching behavior of Zn in sulfuric acid solution with various sulfuric acid concentration (60°C, 200 r.p.m.).

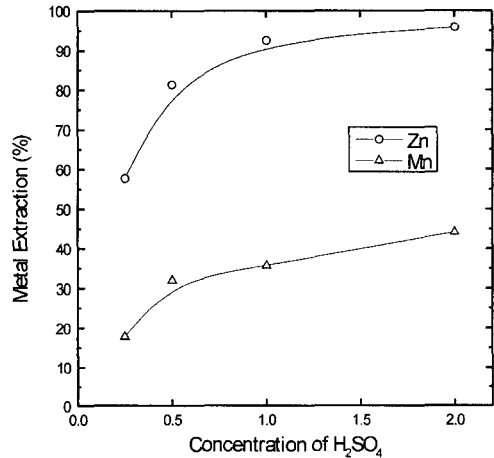


Fig. 5. The effect of sulfuric acid concentration on the leaching of Zn and Mn (60°C, 200 r.p.m. and 60 min.).

조건에서 60분간 침출하였을 때 아연과 망간의 침출결과를 각각 Fig. 3 과 Fig. 4 에 나타내었다. 그림에서 보면 아연과 망간 모두 30분 이후에는 침출율의 증가가 완만해져 60분까지 거의 일정한 값을 유지하였다. 아연의 침출율은 0.25M 황산농도에서 57%의 침출율을 나타내었고 황산의 농도가 증가할수록 증가하여 2.0M 황산농도에서 96%의 침출율을 나타내었다. 망간의 침출

율의 경우도 0.25M 황산농도에서 17%의 침출율을 나타내었고 황산의 농도가 증가할수록 증가하여 2.0M 황산농도에서 44%의 침출율을 나타내었다. 한편 Fig. 5 는 침출반응이 평형에 도달한 60분에서의 아연과 망간의 침출율과 황산농도와 관계를 도시한 것이다. 아연과 망간 모두 황산농도의 증가에 따라 침출율이 증가하고 있으며 1.0M 황산용액 이후에서는 침출율의 증가가 둔

화되는 것을 알 수 있다. 1.0M 황산농도 이상에서 아연은 92% 이상의 침출율을 나타내었고 망간의 경우는 35% 이상의 침출율을 보여주며 아연의 침출율의 1/3 정도를 나타내었다.

앞의 시약급 망간산화물을 침출한 결과와 달리 망간의 침출율이 17%~44%를 나타내고 있는데 이는 건전지 내 MnO_2 가 방전되면서 $MnOOH$ 로 환원되기 때문으로 황산용액에서 +2가 망간산화물과 +3가 망간산화물이 쉽게 침출되는 다른 연구결과⁹⁾와 유사한 결과를 나타내었다. 따라서 저농도의 황산용액으로 아연만을 선택적으로 침출시키는 것은 어렵다는 것을 확인하였으며 선택침출을 위해서는 망간산화물을 +4가로 모두 산화시킨 뒤 침출을 해야하며 또한 아연과 망간을 동시에 90% 이상 침출시키기 위해서는 망간산화물을 환원시킨 후 침출시켜야 한다.

침출반응 후 침출액의 pH는 0.2(2M 황산농도)~4(0.25M 황산농도) 정도를 나타내었으며 시약의 사용량을 줄이고 침출용액의 분리공정을 용이하게 할 수 있도록 본 연구에서는 아연의 침출율에 크게 차이가 나지 않으면서 시약 사용량이 경제적인 1.0M 황산 용액이 적절할 것으로 사료되어 이후의 실험에서 1.0M의 황산용액을 기본조건으로 침출실험을 하였다.

3.3. 반응온도에 의한 영향

폐망간건전지 시료를 200 r.p.m. 및 1.0M의 황산용액에서 반응온도를 40°C, 60°C 및 80°C로 변화시키면서

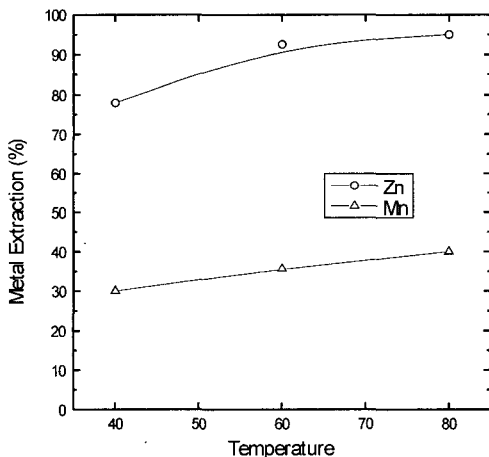


Fig. 6. The effect of temperature on the leaching of Zn and Mn (1.0 M H_2SO_4 , 200 r.p.m. and 60 min.).

60분간 침출실험을 행하였으며 그 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 온도가 증가할수록 아연의 침출율은 증가하나 60°C 이상의 경우에는 침출율이 92% 이상으로 침출율의 변화가 거의 없었으며, 망간의 경우에는 온도가 40°C에서 80°C로 높이는 경우에 침출율이 30%에서 40%로 증가함을 알 수 있었다. 본 실험에서는 아연의 침출율 증가에 변화가 거의 없는 60°C가 적절한 반응온도로 사료된다.

3.3. 고액비에 의한 영향

폐망간건전지 분말 시료를 200 r.p.m. 및 1.0M 황산용액, 반응온도 60°C에서 고액비를 1:20, 1:10과 1:5로 변화시키면서 60분간 침출실험을 행하였으며 고액비 변화에 따른 망간과 아연의 침출율 변화를 Fig. 7과 Fig. 8에 나타내었다.

Fig. 7은 고액비의 변화에 따른 침출율의 변화를 나타낸 것으로 그림에서 보는 바와 같이 고액비의 변화에 대한 아연의 침출율은 거의 변화가 없으나 망간의 경우 고액비가 증가할수록 망간의 침출율이 감소하는 것을 알 수 있다. 이는 황산에 아연이 먼저 반응하여 망간이 침출반응에 참여할 수 있는 황산의 양이 감소하기 때문으로 사료된다. Fig. 8은 고액비의 변화에 따라 실제 침출된 아연과 망간의 양을 나타낸 것이다. 고액비가 5%에서 20%로 증가할수록 침출용액 중 아연은 10 g/l에서 40 g/l로 증가하였고 망간의 경우는 4 g/l에서 14 g/l로 증가하였다.

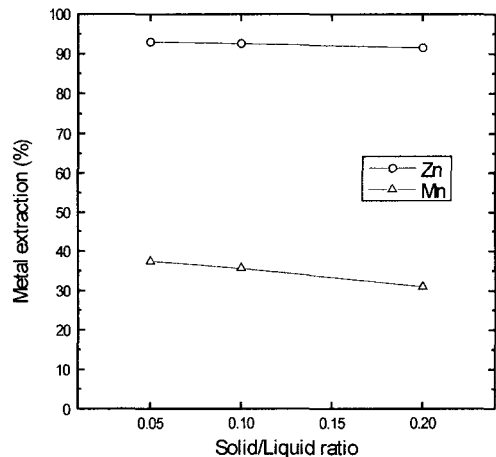


Fig. 7. The effect of solid/liquid ratio on the leaching of Zn and Mn (1.0 M H_2SO_4 , 60°C, 200 r.p.m. and 60 min.).

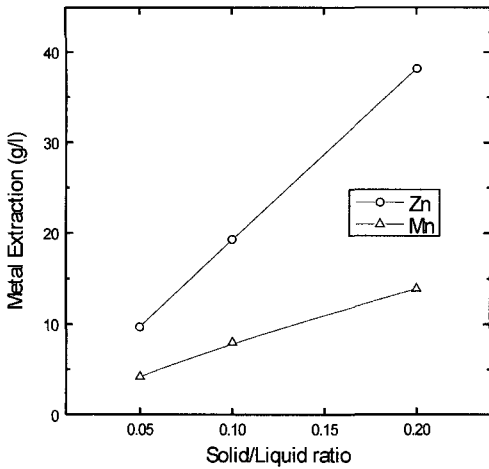


Fig. 8. The relationship between the amounts of dissolved metals and the solid/liquid ratio on the leaching (1.0 M H₂SO₄ at 60°C, 200 r.p.m. and 60 min.).

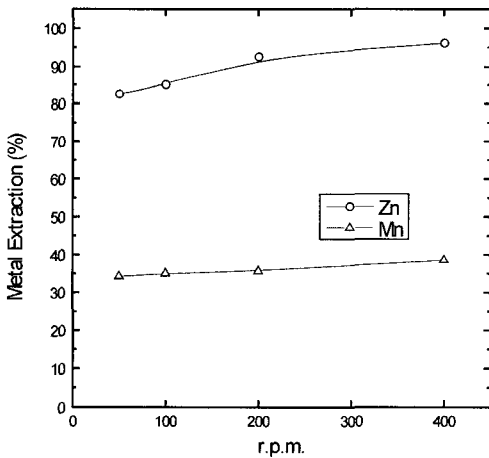


Fig. 9. The effect of stirring speed on the leaching of Zn and Mn (1.0 M H₂SO₄, 60 min.).

3.4. 교반속도에 의한 영향

Fig. 9는 폐망간전지 분말 시료를 60°C, 1.0M 황산 용액에서 교반속도를 50, 100, 200, 및 400 r.p.m.으로 변화하여 60분간 침출실험을 행하였을때 교반속도에 따른 아연 및 망간의 침출율을 나타낸 것이다. 아연의 경우 교반속도가 50 r.p.m.에서 400 r.p.m.으로 증가할 때 침출율은 82%에서 96%로 증가하였고, 망간의 경우 교반속도의 증가에 따라 34%에서 38%로 증가하였다. 교반속도에 대한 영향은 크게 관찰되지 않았으며 특히 200 r.p.m.이상에서는 아연과 망간의 침출율이 거의 일

정하게 나타나므로 본 실험에서는 교반속도를 200 r.p.m.으로 유지하는 것이 적절할 것으로 사료된다.

4. 결 론

황산을 침출제로 사용하여 폐망간전지로부터 아연과 망간을 침출시킨 뒤 침출용액으로부터 황산망간, 황산아연 등의 중간 생성물을 회수하는 습식처리공정의 기초연구로서 기계적/물리적 처리공정을 통해 얻어진 폐망간전지 분쇄산물을 대상으로 황산용액에 의한 아연 및 망간의 침출실험을 행한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 황산용액에 의한 시약급 ZnO와 MnO₂의 침출실험에서는 아연만이 침출되어 망간이 모두 MnO₂로 존재하는 경우 황산용액에 의한 아연의 선택침출을 예상할 수 있지만 실제 폐망간전지의 경우에는 일부 환원된 +3가 망간산화물이 MnO₂와 함께 존재하고 있었으며 이들이 아연과 함께 침출되어 황산으로 아연만을 선택적으로 침출할 수 없었다.
2. 폐망간전지의 분쇄산물을 대상으로 황산침출을 행한 결과 교액비 1 : 10, 황산농도 1 M, 반응온도 60°C, 교반속도 200 r.p.m.에서 60분간 침출하였을 때 아연과 망간의 침출율은 각각 92%, 35%로 나타났다며 반응 후 침출용액의 pH는 0.75, 침출용액 중 아연 및 망간의 농도는 각각 19.5 g/l, 7.8 g/l 이었다.
3. 폐망간전지의 황산침출시 아연만을 선택침출하기 위해서는 환원된 망간산화물을 모두 +4가 망간산화물로 산화시킨 뒤 침출해야 하며 모든 망간성분을 아연과 함께 침출시키고자 하는 경우에는 MnO₂를 +3가로 환원시키기 위한 환원공정이나 환원제의 사용이 필요하다.

감사의 글

본 연구는 2001년도 21세기 프론티어사업인 산업폐기물 재활용기술개발사업(과제명 : 폐전지로부터 유가금속 회수 및 소재화 기술개발)의 일환으로 수행되었으며 연구비를 지원하여 주신 산업폐기물재활용사업단에 감사드립니다.

참고문헌

1. 최우진, 안종관, 이용조 : “황산 및 아황산에 의한 전기제

강로 분진으로부터 아연의 침출에 관한 연구”, 한국자원 공학회, 35(3), 193-200 (1998).

2. Dreisinger, D. B., Peters, E. and Morgan, G. : “The Hydrometallurgical treatment of carbon steel electric arc furnace dusts by the UBC-Chaparral process”, Hydrometallurgy, 25, 137-152 (1990).
3. Pearson, D. : “Recovery of zinc from metallurgical dusts and fumes”, In: M. C. Kuhn(editor), Process and Fundamental Considerations of Hydrometallurgical Systems. SME-AIME, New York, 153-168 (1981).
4. Cruells, M., Roca, A. and Nunez, C. : “Electric arc furnace flue dusts: characterization and leaching with sulfuric acid”, Hydrometallurgy, 31, 213-231 (1992).
5. S. Ferlay : “Zimaval Technology for Recycling of Batteries and Other Complex Zinc Bearing Materials”, Proceedings of Fourth International Symposium on Recycling Metals and Engineered Materials, edited by D. L. Stewart et al, 613-623,

Pittsburgh, Oct. 22-25, 2000, TMS, Printed in USA (2000).

6. 손정수, 안종관, 박경호, 전호석 : “폐망간전지/알칼리망간 전지 자원화를 위한 물리적 처리”, 한국자원리사이클링학회지, 10(3), 43-50 (2001).
7. Cleusa Cristina Bueno Matha de Souza, Denise Corrêa de Oliveira and Jorge Alberto Soares Tenório : “Characterization of used alkaline batteries powder and analysis of zinc recovery by acid leaching”, Journal of Power Sources 103, 120-126 (2001).
8. S. Anand, S. C. Das, R. P. Das and P. K. Jena : “Leaching of Manganese Nodules at Elevated Temperature and Pressure in the Presence of Oxygen”, Hydrometallurgy, 20, 155-168 (1988).
9. 박경호, 손정수, 김종석 : “석유화학 폐촉매로부터 과산화수소를 환원제로 이용한 유가금속의 황산침출”, 한국자원리사이클링학회지, 10(2), 20-26 (2001).

安 鍾 寬

- 현재 한국지질자원연구원 자원활용연구부 Post-doc.
- 본 학회지 제10권 3호 참조

朴 庚 鎬

- 현재 한국지질자원연구원 자원활용연구부 책임연구원
- 본 학회지 제10권 3호 참조

朴 仁 龍

- 현재 한밭대학교 재료공학과 부교수
- 본 학회지 제9권 2호 참조



孫 炫 泰

- 한밭대학교 재료공학과 대학원 석사 과정 재학중

孫 廷 秀

- 현재 한국지질자원연구원 자원활용연구부 선임연구원
- 본 학회지 제10권 3호 참조