

## 家庭用 廢乾電池의 再活用 商用化를 위한 物理的 處理†

朴珍泰 · 姜眞求 · 孫廷秀 · 梁東淳 · \*申宣明

韓國地質資源研究院 資源活用素材研究部

### Physical Treatment for Recycling Commercialization of Spent Household Batteries†

Jin-Tae Park, Jin-Gu Kang, Jeong-Soo Sohn, Dong-Hyo Yang and \*Shun-Myung Shin

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

#### 요 약

가정용 폐건전지의 재활용 상용화를 위하여 물리적 처리방안에 대한 재활용 기술을 확립하기 위한 형상선별, 파쇄, 자력선별, 입도분리 그리고 와전류 정전선별을 통한 물리적 처리연구를 수행하였다. 그 결과 형상선별기를 이용하여 폐망간전지를 형상별 중량별로 시간당 400~600개의 속도로 분리하는 기술을 확립하였다. 파쇄, 자력선별 그리고 입도분리를 통해 망간, 아연, 철의 함량을 조사해본 결과, 자성체에는 망간과 아연 등의 불순물 함량이 각각 0.1% 이하였으며 99% 이상이 Fe임을 알 수 있었다. 또한 비자성체의 경우에는 폐망간전지 종류에 따라 Zn이 22~30%, Mn이 16~22% 그리고 Fe는 1~3% 정도였고 기타 탄소봉과 플라스틱, 종이 등이 대략 37~50% 정도였다. 와류 정전선별기로 Zn 판상을 회수한 결과, 최적실험 조건인 선속 2,250 m/min ~ 2,750 m/min 사이에서 96%이상의 회수가 이루어졌다.

**주제어** : 폐망간전지, 형상선별, 자력선별, 와전류 정전선별, 판상아연

#### Abstract

This study was carried out for establishing the physical recycling technique for commercializing process on household batteries. The procedure involves shape separator, crushing, magnetic separation, classification and eddy current separation in sequence. The separation capacity was 400-600 unit cell/hr with shape separation system. The impurities such as manganese and zinc in the magnetic product were below 0.1% respectively, the concentration of iron was above 99% in spent carbon zinc battery. Also non-magnetic products are composed of 22-30% Zn, 16-22% Mn, 1-3% Fe in the case of spent zinc carbon battery. The amounts of other components such as carbon rod, plastics and separator were about 37-50%. From the eddy current separation of nonferrous products, the plate-type zinc components were separated up to 96% with 2,250-2,750 meter/min of the conveyor speed.

**Key words** : Spent zinc-carbon battery, Shape separation, Magnetic separation, Eddy current separation, Zn sheet

#### 1. 서 론

국내의 건전지 시장은 연간 6천 500억 규모로 전체 소비량의 70%를 수입에 의존하고 있다. 한 해 동안 국내에서 소비되는 건전지는 총 10억 개에 달하며 이것은 국민 한사람이 한달 평균 두개를 사용하는 정도이며, 따

라서 하루에 300만개의 폐건전지가 발생하고 있는 실정이다<sup>1)</sup>.

폐전지의 재활용화는 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 무수은전지의 시판으로 재활용되지

† 2006년 8월 11일 접수, 2006년 11월 21일 수리

\*E-mail: shin1016@kigam.re.kr

못하고 일반폐기물로 처리되고 있는 실정이다. 이렇게 폐기되는 1차전지들은 직접적인 환경오염은 없지만 망간, 아연, 철 등의 금속과 가성소다와 염화암모늄 등의 전해액이 사용되고 있으므로 매립, 소각에 의한 환경부하를 줄이기 위하여 모든 폐건전지를 재활용하는 것이 세계적인 추세이다<sup>2-6)</sup>.

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. 따라서 폐전지 재활용을 통하여 전략광물인 망간, 아연, 니켈, 철 등을 국내에서 원료로 확보가 가능하며 쓰레기 발생량 감소에 기여하고 폐전지로 인한 환경오염을 방지할 수 있다.

또한 폐망간전지 및 폐알칼리망간전지를 연간 만 톤

재활용하는 경우 망간 1,700톤, 아연 2,000톤을 회수할 수 있어 외국에서 수입되는 망간 및 아연의 수입대체 효과를 기대할 수 있을 것으로 사료된다. 현재 국내에는 상용화된 폐망간전지와 폐알칼리망간전지의 재활용 기술이 없는 상태이며 이에 대한 연구가 진행 중에 있다. 따라서 본 연구는 가정용 폐전지의 재활용을 위한 물리적 처리방안에 대한 연구를 수행하여 상용화할 수 있는 폐망간전지, 폐알칼리망간전지의 재활용 기술을 확립하는데 목적을 두었다.

## 2. 실험재료 및 방법

### 2.1. 시료

본 연구에서 사용한 시료는 2000년도 서울시 일부

Table 1. Compositions of Primary Batteries(%)

Battery	MnO <sub>2</sub>	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

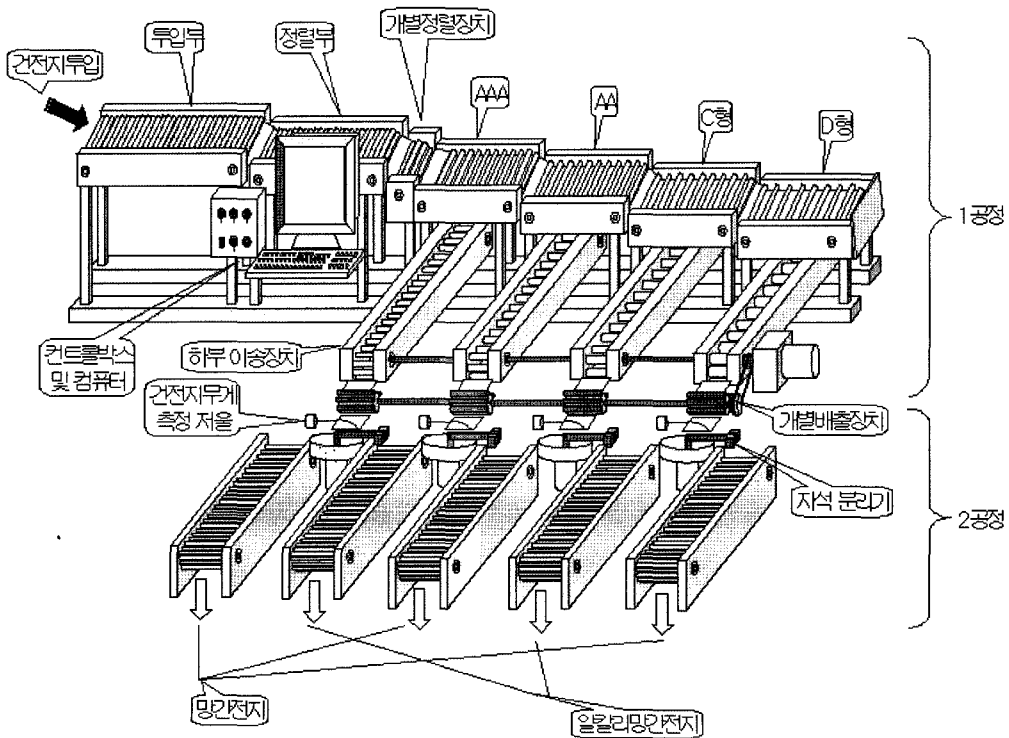


Fig. 1. Scheme of shape separation system.

구형에서 시범화사업으로 수거한 폐전지를 대상으로 하였으며 이때 수거된 폐전지는 망간전지와 알칼리망간전지가 5.8 : 3.2의 비율로 구성되어 있다. 망간전지 및 알칼리망간전지는 Table 1에 나타난 바와 같이 외장 케이스, 양극, 음극 및 전해질로 구성되어 있으며 회수대상이 되는 물질은 철, 아연 및 망간으로 망간전지는 각각의 금속성분을 20%, 22%, 15% 포함하고 있으며, 알칼리망간전지에는 각 금속성분이 30%, 15%, 25% 포함되어 있다.

2.2. 실험방법

Fig. 1에 망간/알칼리망간전지의 형상선별기 모식도를 나타내었다. 형상선별기는 Fig. 1에서 볼 수 있는 바와 같이 2부분의 공정으로 이루어져 있으며 첫 번째 공정은 이송시 이송 롤러의 롤과 롤 사이의 간격을 조정하여 크기별로 분류하는 부분이고, 두 번째 공정은 같은 크기로 선별된 전지들을 무게차와 자력선별의 원리를 이용하여 각각의 트레이에 망간전지와 알칼리망간전지로 분류하는 부분이다. 이때 각 전지의 제원은 Table 2와 같다.

Fig. 2에 망간/알칼리망간전지의 물리적 처리공정도를 나타내었다. 형상선별기에 의해 분리 선별되어진 전지 중 폐망간전지를 대상으로 AA, C, D, 사각렌턴(4R25A)형을 각각 파쇄기, 자력선별기, 진동분급기 및 와전류정전선별기 등의 연속공정으로 실험을 행하였다.

이때 폐전지의 파쇄는 타발형 추속분쇄기를 사용하였으며 폐망간전지에 대해 회전날 하부에 각각 Ø20 mm의 공경을 갖는 망을 설치하여 분쇄산물이 이 공경보다 작게 파쇄되어 배출되도록 하였다. 또한 본 실험에 사

용된 자력선별기는 영구자석과 이송벨트로 구성되어 있으며, 파쇄기 배출하단에 설치되어있는 배출 컨베이어에 고정되어있는 연속식으로서 파쇄 후 바로 파쇄물의 자성체와 비자성체로 분리되도록 되어 있고 입도분리는 진동입도 분급기를 사용하였다.

이송된 비자성체 혼합물은 진동입도 분급기를 통하여 8 mesh를 기준으로 under와 over size로 분리되어 각각 이송장치를 통하여 저장조와 정전선별기로 이송되어진다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 형상선별 실험

수거된 가정용 폐전지에 대해 먼저 수작업으로 쓰레

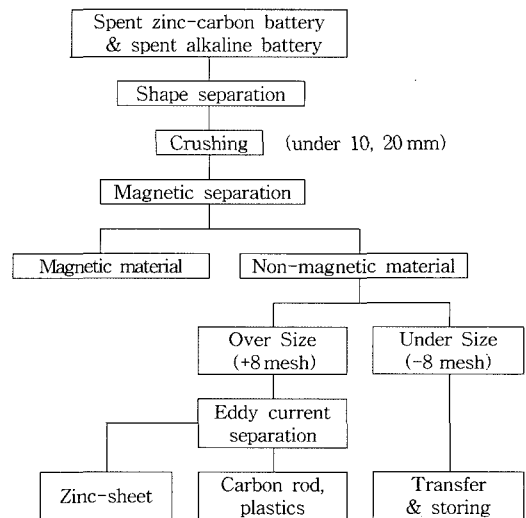


Fig. 2. Flowsheet of physical treatment for spent battery recycling.

Table 2. The specification of spent zinc-carbon batteries.

Size	Type	Weight(g)	Size(mm)
AAA	Alkaline	11.27	H : 42.5 W : 9.5 (H/W = 4.47)
	Zinc-carbon	8.29	
AA	Alkaline	23.26	H : 49.0 W : 13.5 (H/W = 3.63)
	Zinc-carbon	15.85	
C	Alkaline	68.41	H : 48.5 W : 24.7 (H/W = 1.96)
	Zinc-carbon	45.97	
D	Alkaline	139.32	H : 59.5 W : 32.2 (H/W = 1.85)
	Zinc-carbon	87.01	

Table 3. The process efficiency by shape separation system.

Size	Type	Error of 1st process (%)	Error of 2nd process (%)
AAA	Alkaline	0.0	0.0
	Zinc-carbon	0.0	0.0
AA	Alkaline	0.0	13.6
	Zinc-carbon	0.0	3.0
C	Alkaline	0.0	0.0
	Zinc-carbon	0.0	0.0
D	Alkaline	0.0	0.0
	Zinc-carbon	0.0	0.0

**Table 4.** The composition of magnetic and non-magnetic material on 2A, C, D and 4R25A type of spent Zinc-Carbon batteries.

Type of battery	wt. of battery (kg)	Magnetic material		Non-magnetic material				loss	
		wt.(kg)	wt.%	+8 mesh		-8 mesh		wt.(kg)	wt.%
				Kg	wt.%	Kg	wt.%		
4R25A	200	1.5	0.75	80.75	40.38	114.25	57.13	3.5	1.75
D	200	25.5	12.75	52.28	26.14	121.92	60.96	0.3	0.15
C	200	30.0	15.0	50.70	25.35	116.30	58.15	3.0	1.5
AA	200	25.5	12.75	62.66	31.33	108.04	54.02	3.8	1.9
Ave.	800	82.5	10.31	246.39	30.80	460.51	57.56	10.6	1.32

기와 자력선별이 되지 않는 전지(표면이 심하게 녹슨 것, 자성을 띄지 않는 것 등) 그리고 사각랜턴형 전지를 선별한 뒤에 나머지 전지혼합물을 형상선별기에 투입하여 각각 폐망간전지 AAA, AA, C, D형과 페알칼리망간전지 AAA, AA, C, D형으로 분리하였다.

Table 3에 형상선별기에 의한 공정율을 나타내었다. Table 3에서 볼 수 있는 바와 같이 1차공정과 2차공정에서 선별이 우수한 것을 알 수 있으며, 두 번째 공정 중 AA의 경우만 13.6%, 3%의 오차가 있는 것을 알 수 있다. AA형의 경우에는 무게 측정 후 자석분리기에 의해 분리되기에 부적합 할 정도로 표면에 녹이 발생된 전지로 인한 기계적 오차로 사료되어진다. 또한 형상선별기의 시간당 처리량은 400~600개/hr 정도이다.

### 3.2. 파쇄 및 자력선별, 입도분리 실험

형상선별기를 통하여 선별된 전지 중 폐망간전지 AA, C, D, 사각랜턴(4R25A)형을 대상으로 파쇄 및 자력선별 그리고 입도분리를 하였다.

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

Table 4에 폐망간전지 크기별 파쇄물의 자성체와 비자성체의 함유량을 나타내었다. Table 4에서 볼 수 있는 바와 같이 각각의 전지 200 kg을 대상으로 파쇄, 자력선별 및 입도분리를 하였을 때 사각랜턴형(4R25A) 폐망간전지는 자성체가 0.75%, 비자성체가 97.5%, AA, C, D형 폐망간전지는 자성체가 12~15%, 비자성체가 85~87% 정도였으며 비자성체중 8 mesh over와 under의 비율은 폐망간전지의 크기가 작아질수록 8 mesh

under의 비가 감소되는 경향이 있음을 알 수 있었다.

Fig. 3에 폐망간전지의 물리적처리에 따른 주요 구성성분의 조성을 나타내었다. 폐전지 시료를 산에 용해시켜 용해액을 ICP로 분석한 결과이며 자성체와 비자성체의 주요 금속성분의 조성을 나타낸 것이다.

파쇄산물 중 자성체에는 망간, 아연 등의 불순물 함량이 각각 0.1%이하를 나타내고 99%이상인 Fe임을 알 수 있었다.

비자성체의 경우에는 폐망간전지 종류에 따라 Zn이 22~30% 정도였으며 Mn은 16~22% 정도였고 Fe는 1~3% 정도였다. 그리고 나머지 탄소분과 플라스틱, 종이 등이 약 37~49.8% 정도를 차지하고 있는 것을 확인할 수 있었다.

Fig. 3을 상세히 설명하기 위하여 각 폐망간전지 종류별 자성체와 비자성체, 비자성체 +8 mesh, -8 mesh의 항목의 평균치를 Fig. 4에 나타내었고 물리적 처리에 따른 각 유가금속의 농축효율을 살펴보았다.

폐망간전지내 유가금속의 총 함유량은 Fe가 11.8%, Mn이 20.4%, Zn이 24.4%로 전체성분의 57% 정도를 차지하고 있으며, Fe의 경우 자성체에 87%가 그리고 비자성체에 13%가 농축되어지는 것을 알 수 있었다. 그리고 Mn과 Zn의 경우에는 비자성체에 각각 99.8%, 99.9%가 농축되어지는 것을 알 수 있었다.

또한 비자성체 +8 mesh와 -8 mesh 내의 Mn과 Zn의 거동을 살펴보면 Mn의 경우 비자성체 +8 mesh에 11.6%, 비자성체 -8 mesh에 91.8%로 대부분 -8 mesh에 농축되어지는 것을 알 수 있었다. 그리고 Zn의 경우에는 비자성체 +8 mesh에 36.4%가 농축되어지고 비자성체 -8 mesh에 63.6%가 농축되어진 것을 알 수 있었다.

여기에서 Zn의 경우 비자성체 +8 mesh에 40% 가까이 존재하는 이유는 폐망간전지내의 Zn의 형태가 판

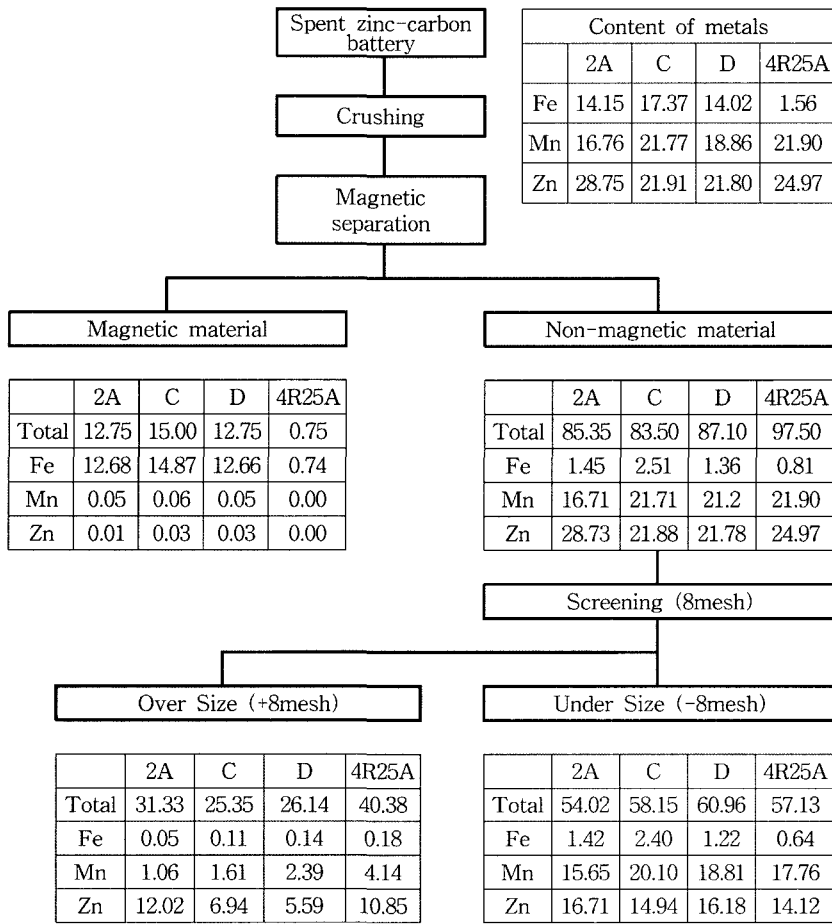


Fig. 3. The composition of Fe, Mn and Zn on 2A, C, D and 4R25A type spent Zinc-Carbon batteries.

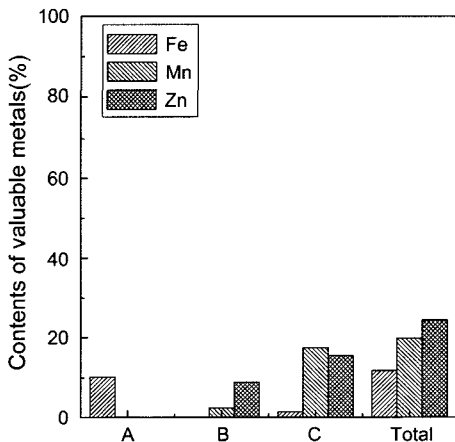


Fig. 4. The Composition of Fe, Mn and Zn on spent Zinc-Carbon batteries (A : magnetic b : non-magnetic +8 mesh, C : non-magnetic -8 mesh).

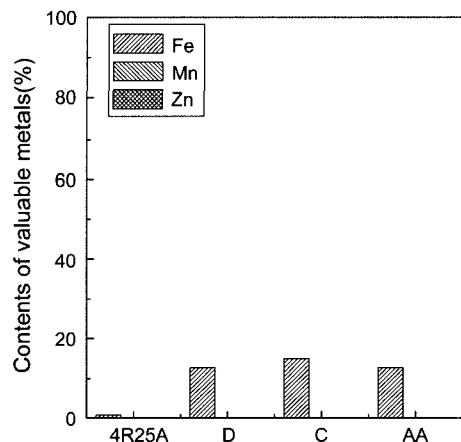


Fig. 5. The composition of Fe, Mn and Zn of magnetic material on 2A, C, D and 4R25A type of spent Zinc-Carbon batteries.

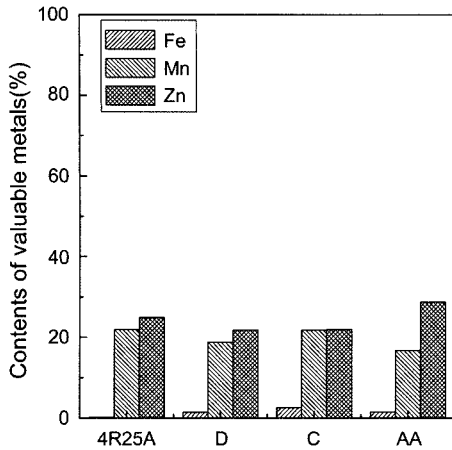


Fig. 6. The composition of Fe, Mn and Zn of non-magnetic on 2A, C, D and 4R25A type of spent Zinc-Carbon batteries.

상으로 존재하기 때문이다. 따라서 파쇄 시 이들 판상 중 일부는 작은 판상의 형태로 쪼개져서 비자성체 +8 mesh에 포함되어지는 것을 알 수 있었다.

Fig. 5에 폐망간전지 자성체의 각 전지별 유기금속 조성을 나타내었다. Fig. 5에서 볼 수 있듯이 폐망간전지 종류별 자성체내의 유기금속 함량으로 모두 Fe만 선택적으로 잘 선별된 것을 알 수 있었고 4R25형을 제외한 AA~D형의 경우 Fe의 함량이 13~14% 정도가 포함되어져 있는 것을 알 수 있었다. 4R25형의 경우는 외장이 종이 질로 되어 있어 철의 함량이 거의 없음을 알 수 있었다.

Fig. 6에 비자성체 내의 유기금속 조성을 나타내었다. Fig. 6에서 볼 수 있듯이 폐망간전지 종류별로 Fe의 함량이 낮으며, 4R25A형의 경우 Mn, Zn의 함량이 각각 22%, 25%이고 D형의 경우는 19%, 22%, C형의 경우는 22%, 22%로 이들 세 종류의 전지들은 Mn과 Zn의 함량이 비슷하게 포함되어져 있는 것을 알 수 있으나 AA형의 경우는 Mn과 Zn의 함량이 17%, 29%로 차이가 나는 것을 알 수 있다. 이는 AA형이 C형과 D형에 비해 전지의 높이는 비슷하나 원통의 지름이 작기 때문에(Table 2의 H/W 비 참조) Mn의 양이 상대적으로 Zn의 양보다 적은 것을 확인할 수 있었다.

Fig. 7과 Fig. 8에 폐망간전지 비자성체 +8 mesh와 -8 mesh의 각 전지별 유기금속의 함량을 나타내었다.

Fig. 7에서 폐망간전지 비자성체 +8 mesh에서는 위에서 설명했던 바와 같이 Zn이 판상으로 존재하고 있어 폐전지 종류별로 약간의 차이는 있으나 Zn의 함량

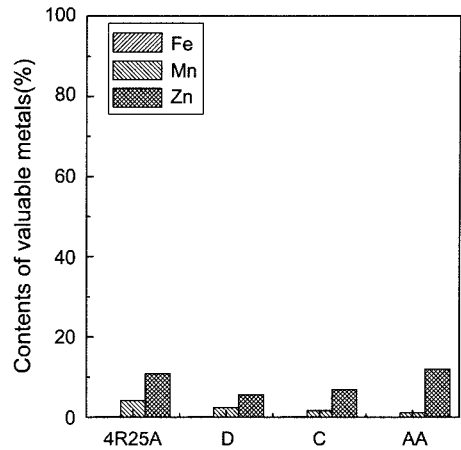


Fig. 7. The composition of Fe, Mn and Zn of non-magnetic +8 mesh on 2A, C, D and 4R25A type of spent Zinc-Carbon batteries.

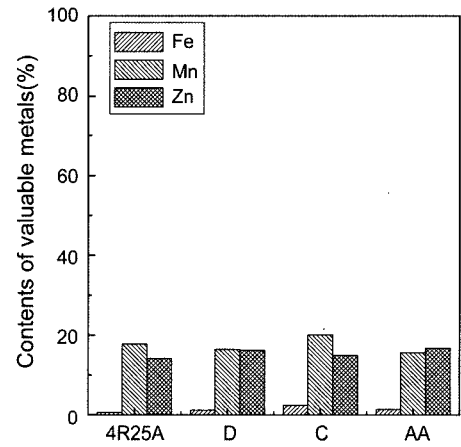


Fig. 8. The composition of Fe, Mn and Zn of non-magnetic -8 mesh on spent 2A, C, D and 4R25A type Zinc-Carbon batteries.

이 약 10% 정도 되는 것을 볼 수 있고, Mn의 경우에는 폐전지의 크기가 작아짐에 따라 +8 mesh에 포함되어지는 Mn의 양도 줄어드는 것을 알 수 있었다. 그러나 그 함유율이 1~4% 정도로 적어 크게 차이가 없는 것을 알 수 있었다.

Fig. 8에 폐망간전지 비자성체 -8 mesh에서 볼 수 있듯이 Mn과 Zn의 함량이 약 18.2%와 15.5%로 양적으로 유사한 양이 포함되어져 있을 뿐만 아니라 각 폐전지별로도 Mn과 Zn의 함량이 유사한 경향이 있음을 알 수 있었다. 그리고 폐망간전지 내의 Mn과 Zn의 총량에 대해 Mn과 Zn이 각각 92%, 64% 정도가 농축



Fig. 9. Plate type zinc in +8 mesh non-magnetic material.

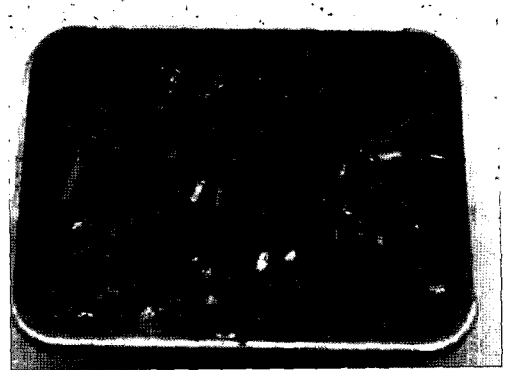


Fig. 10. Carbon rod in +8 mesh non-magnetic material.

Table 5. The recovery of Zn by eddy current separator.

velocity (m/min)	Recovery of Zn (g)		wt%	
	1st	2nd	1st	2nd
750 (12.5Hz)	920	-	79.31	-
1000 (12.5Hz)	920	-	79.31	-
1250 (20.8Hz)	980	-	84.48	-
1500 (25.0Hz)	1020	-	87.93	-
1750 (29.1Hz)	1020	-	87.93	-
2000 (33.3Hz)	1020	-	87.93	-
2250 (37.5Hz)	1020	1118	87.93	96.38
2500 (41.7Hz)	1040	1122	89.66	96.72
2750 (45.8Hz)	1050	1120	90.52	96.55
3000 (50.0Hz)	1080	-	93.10	-

되어져 있는 것을 알 수 있었다.

Fig. 9에 폐망간전지 비자성체 +8 mesh에서 선별된 아연 판상 및 Fig. 10에 폐망간전지 비자성체 +8 mesh에서 선별된 탄소봉을 나타내었다.

Fig. 9와 Fig. 10에서 볼 수 있는 바와 같이 자력선 별 후 비자성체에 많은 양의 Zn 판상을 육안으로 확인할 수 있었으며 또한 5 mm 이상의 탄소봉도 관찰 되었다.

3.3. 유도형 와류 정선선별 실험

유도형 와류류 정선선별기를 이용하여 비자성체 +8 mesh 시료 중 Zn 판상을 분리한 결과를 Table 5에 나타내었다. Table 5에서 볼 수 있는 바와 같이 와전류선 별기에 의한 Zn 판상을 분리한 결과 선속 2,250~2,750

m/min 범위에서 96% 이상의 회수 효율이 있음을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

폐망간전지의 재활용 상용화를 위한 물리적 처리방안에 대한 연구를 수행한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 형상선별기를 이용하여 폐망간전지를 형상별 중량 별로 분리하여본 결과 두 번째 공정 중 AA를 제외한 나머지는 모두 선별이 잘 되는 것을 알 수 있었으며, 형상선별기의 시간당 처리량은 400~600 unit/hr 이었다.
- 2) 파쇄산물 중 자성체에는 망간, 아연 등의 불순물 함량이 각각 0.1% 이하였으며 99% 이상이 Fe임을 알

수 있었다. 또한 비자성체의 경우에는 폐망간전지 종류에 따라 Zn이 22~30%, Mn이 16~22%, Fe는 1~3% 정도였고 기타 탄소분과 플라스틱, 종이 등이 대략 37~50% 정도를 차지하고 있는 것을 알 수 있었다.

3) 폐망간전지내 유가금속의 총 함량은 약 Fe 12%, Mn 20%, Zn 24% 정도이고 전체성분의 57% 정도를 차지하고 있었다.

4) 폐망간전지의 물리적 처리를 통하여 Fe는 자성체에 87% 정도를 농축시킬 수 있었고 Mn과 Zn은 은 비자성체 -8 mesh에서 89%, 64%를 농축시킬 수 있었다.

5) 유도형 와류 정전선별기로 비자성체 +8 mesh내의 Zn 판상을 회수한 결과 선속 2,250 m/min~2,750 m/min 사이에서 96% 이상의 회수효율이 있음을 확인할 수 있었다.

## 사 사

본 논문은 21세기 프론티어 연구개발 사업 중 자원 재활용기술개발사업의 지원에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다.

## 참고문헌

1. 손정수 : “리사이클링백서, 1.3 폐건전지의 리사이클링”, 한국자원리사이클링학회, 95-100, (1999).
2. Directive 91/157/EEC, Batteries and Accumulators Directive, (1991).
3. United States Environmental Protection Agency(USEPA), Product Stewardship -International Initiatives for Batteries, Online [Http://www.epa.gov/epaoswer/non-hw/reduce/ep/products/bintern.html](http://www.epa.gov/epaoswer/non-hw/reduce/ep/products/bintern.html), 3 August, (2002).
4. United States Environmental Protection Agency(USEPA), Implementation of the Mercury-Containing and Rechargeable Battery Management Act, Online [Http://www.epa.gov/epaoswer/hazwaste/recycle/battery.txt](http://www.epa.gov/epaoswer/hazwaste/recycle/battery.txt), August, (2002).
5. 강진구, 신선명, 손정수, 양동효, 김태현, 김문호 : “폐망간전지 재활용 상용화를 위한 물리적 처리 방안”, 한국지구시스템공학회 춘계학술발표회, 357-362, (2004).
6. 손정수, 이철경, 양동효 : “폐전지로부터 유가자원의 회수”, 한국지질자원연구원 주최 제5회 폐기물 처리 및 재활용 워크샵, 76-94, (2001).

---

### 朴 珍 泰

- 현재 한국지질자원연구원 자원활용소재연구부 선임연구원
  - 본 학회지 제14권 1호 참조
- 

---

### 姜 眞 求

- 2002년 동아대학교 자원공학과 공학사
  - 2004년 동아대학교 자원공학과 공학석사
  - 현재 과학기술연합대학원대학교 박사과정
- 

---

### 孫 廷 秀

- 현재 한국지질자원연구원 자원활용소재연구부 책임연구원
  - 본 학회지 제12권 1호 참조
- 

---

### 梁 東 溍

- 현재 한국지질자원연구원 자원활용소재연구부 선임연구원
  - 본 학회지 제11권 3호 참조
- 

---

### 申 宣 明

- 현재 한국지질자원연구원 자원활용소재연구부 선임연구원
  - 본 학회지 제10권 6호 참조
-