

폐알카리 망간전지로부터 황산을 이용한 유가금속 회수

신선명[†] · 강진구 · 손정수 · 양동효

한국지질자원연구원 자원활용소재연구부 금속회수연구실
(2006년 7월 25일 접수, 2006년 8월 23일 채택)

Recovery of Valuable Metals from Spent Alkaline Manganese Batteries using Sulfuric Acid

Shun-Myung Shin[†], Jin-Gu Kang, Jeong-Soo Sohn, and Dong-Hyo Yang

Korea Institute of Geoscience & Mineral Resources, Minerals and Materials Processing Division
(Received July 25, 2006; accepted August 23, 2006)

망간산화물과 아연이 혼재되어 있는 폐알카리 망간전지로부터 황산용액에서 환원제로 과산화수소를 이용하여, 침출액 농도, 온도, 반응시간, 과산화수소의 양 등을 변화시키면서 망간과 아연의 침출거동을 조사하였다. 그 결과 고액농도 100 g/L, 황산 농도 3.0 M, 반응온도 60 °C, 교반속도 200 r.p.m. 그리고 과산화수소를 첨가하지 않은 조건에서 아연과 망간의 침출율은 각각 97.7 %와 43.5 %를 나타내었으나, 반응온도 60 °C에서 과산화수소 30 mL를 첨가하였을 때는 아연과 망간의 침출율은 각각 99.6 %와 97.1%를 나타내어 환원제를 첨가하지 않은 조건보다 망간의 침출율이 약 2배 정도 증가하였다. 그러나 과산화수소 양이 30 mL 이상에서는 첨가되는 과산화수소의 양이 증가하여도 아연과 망간의 침출율의 변화는 거의 없었다.

The leaching behaviors of zinc and manganese oxides of spent alkaline manganese battery in sulfuric acid solution by using H₂O₂ as a reducing agent were investigated according to the concentration of H₂SO₄, temperature, reaction time, and the amount of H₂O₂. The experimental results of zinc and manganese dissolution rates obtained without a reducing agent at 100 g/L solid/liquid ratio, 3.0 M H₂SO₄, 60 °C and 200 r.p.m. were 97.7% and 43.5%, respectively. On the other hand, zinc and manganese dissolution rates obtained by adding 30 mL reducing agent at 60 °C were 99.6% and 97.1%, respectively. The addition of the reducing agent increased the leaching of manganese by two-fold compared to the absence of a reducing agent. In case of adding over 30 mL H₂O₂, however, the leaching rates of zinc and manganese were independent of reducing agent amounts.

Keywords: leaching behavior, spent alkaline manganese battery, sulfuric acid, H₂O₂, zinc and manganese

1. 서 론

전자제품의 수요가 급증함에 따라 전지의 수요량도 매년 증가하고 있으나 전체 전지 사용량의 80% 이상을 차지하는 1차전지인 망간전지와 알칼리망간전지는 재활용되지 못하고 일반폐기물로 폐기되어 단순 매립되거나 폐기 처분되어지고 있다. 이들 폐알카리 망간전지가 매립되거나 소각되는 경우 폐알카리 망간전지 내 함유되어 있는 금속 또는 전해질들이 침출수나 배가스 증으로 배출되어 환경을 오염시킬 수 있으므로 이들을 재활용하여 환경오염 방지기술의 개발이 절실히 필요하다. 또한 폐알카리 망간전지를 재활용하면 전락광물인 망간, 아연, 철 등의 원료 확보가 가능하며, 만 톤을 재활용할 경우 망간 1700 톤, 아연 2000 톤을 회수할 수 있어 자원빈국인 우리 현실에 비추어 커다란 수입대체 효과를 기대할 수 있다. 폐망간전지의 재활용 기술은 건식법과 습식법으로 분류되며 일본의 스미토모 중공업에서는 1000 °C 이상에서 아연을 휘발 증류하여 아연을 회수하고 잔사를 ferro 망간 원료로 사용하는 건식공정을, 프랑스의 Zimaval은 NaOH를 이용하여

전해체취로 고순도 아연분말을 제조하는 습식공정을 개발하였다. 또한 스위스의 Recymet, 오스트리아의 Chemtec에서는 수은을 증류법으로 회수하고 철은 자력선별에 의해 분리하여 망간, 아연 및 기타 금속들은 전기화학적 환원법으로 회수하는 공정을 개발하였다[1,2]. 그러나 현재까지 개발된 프로세스는 처리비용에 비하여 회수산물의 가격이 높지 않아 경제성이 낮은 단점이 있으므로 현재 여러 나라에서 생산되는 물질을 고부가 가치화하여 폐전지 재활용 플랜트의 경제성을 높이는 방향으로 자원화 기술개발이 진행되고 있다. 현재 국내에는 상용화된 폐망간전지 및 폐알카리 망간전지 재활용 기술은 없는 상태이며, 아연의 재활용에 대한 연구는 아연 폐기물로부터 아연을 회수하는 공정들이 보고되고 있다[3]. 폐망간전지내의 아연은 산화반응을 통하여 아연화합물 형태로 존재하고 있으며 이산화망간은 일부가 방전반응으로 Mn₂O₃로 환원되어 MnO₂와 공존하고 있다. 한편 산성분위기에서 화학적으로 안정한 망간산화물의 산침출시 환원제의 첨가가 침출율 향상에 많은 영향을 미친다는 사실이 보고된 바 있다[3]. 이 경우는 망간산화물이 환원제에 의해 환원되어 침출이 이루어지는 것으로 이 때 사용된 환원제는 SO₂, FeSO₄, Coal, Pyrite 그리고 과산

[†] 주 저자 (e-mail: shin1016@kigam.re.kr)

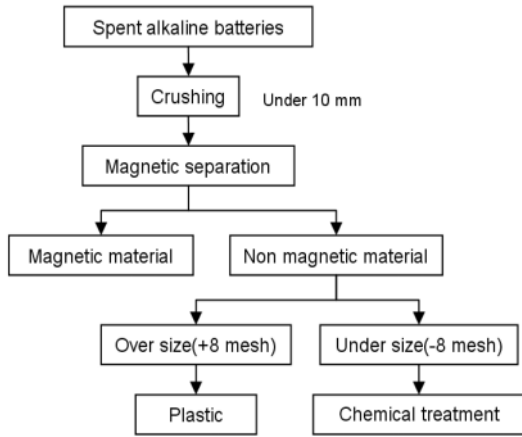
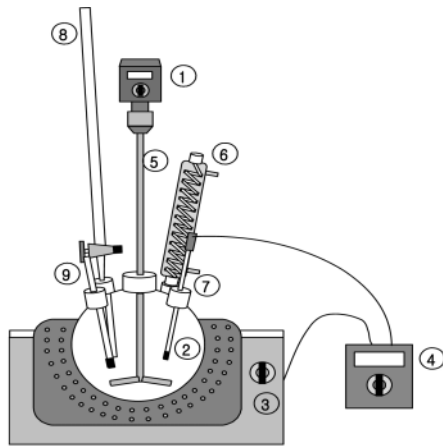


Figure 1. Process diagram of physical treatment.



1. motor 2. reactor 3. heat mantle 4. controller 5. impeller 6. condenser 7. thermometer 8. burette 9. sampler

Figure 2. Schematic diagram of leaching apparatus.

화수소(H₂O₂)이다[5]. 이중 과산화수소는 일반적으로 산화제로 알려져 있으나 망간산화물과 같은 강산화물과 공존할 경우 약한 환원제로 작용을 하는 양쪽성 물질이다. 본 실험은 폐알칼리 망간전지의 물리적 처리공정을 행하여 철 성분을 제거한 분쇄산물을 대상으로 황산용액으로 유기금속의 침출율을 증가시키기 위해 환원제로 과산화수소를 이용하여, 황산농도, 반응온도, 고액비 등을 변화시켜 아연 및 망간의 침출거동을 조사하였다.

2. 실험재료 및 방법

2.1. 시료

Figure 1에 실험공정도를 나타내었다. 침출시료는 수거된 폐알칼리 망간전지를 물리적 처리 장치를 이용하여 파쇄 및 자력선별 후 8 mesh under의 분말시료를 가지고 침출실험을 하였다. 이때 폐알칼리 망간전지는 각각의 종류가 임의의 양 만큼 섞여있는 상태에서 파쇄하였으며, 파쇄기의 망 크기는 ø20 mm인 것을 사용하였다. 물리적 처리장치는 분리선별, 파쇄, 자력선별, 입도분리의 연속공정으로 되어있어 폐망간전지를 파쇄기에 넣고 파쇄를 시작하면 최종 배출물은 자성체, 비자성체 8 mesh over, 비자성체 8 mesh under의 3가지로 분류되

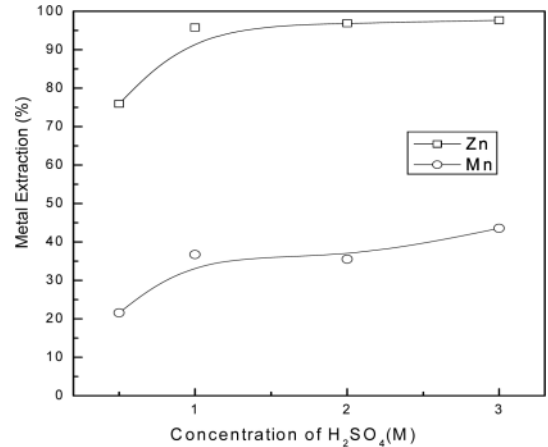


Figure 3. The effect of sulfuric acid concentration on the leaching of Zn and Mn (60 °C, 200 r.p.m. and 60 min).

어서 배출되어진다[4]. 시료 중에 회수대상이 되는 아연 및 망간 등의 성분비는 원자흡광분석기(AA_400, Varian Atomic Absorption Spectrophotometer)로 분석하였으며 그 결과 망간 및 아연은 각각 30.11 wt% 및 21.27 wt%였다.

2.2. 실험방법

침출실험은 Figure 2에서 보는 바와 같이 1 L 용량의 파이렉스 반응조에서 실시하였다. 반응조의 온도는 자동온도조절 장치를 이용하여 일정하게 유지하였고 변압기가 부착된 가열맨틀(Heating mantle)을 이용하여 반응조를 가열하였으며, 별도로 부착된 온도계로 침출용액 중의 온도를 측정하였다. 직경 60 mm인 테플론제 패들(paddle)로 침출용액을 교반하였으며, 실험 시 용액의 증발을 방지하기 위하여 콘텐서를 반응조 상부에 설치하였다. 또한 과산화수소는 테프론 관을 설치하고 그 위에 뷰렛을 설치하여 용액 내에 주입하였다. 실험방법은 침출용액과 시료의 고액비 1:10으로 하여 시료를 투입한 후 교반속도 250 r.p.m.으로 교반하면서 적정온도까지 가온하였다. 적정온도에 도달하면 일정한 속도로 용액을 교반하면서 일정량의 시료를 반응조에 투입한 후 과산화수소를 테프론 관을 통하여 일정량을 천천히 투입한 후 실험온도까지 가열하였다. 이 때 실험온도는 40 °C, 60 °C, 80 °C, 반응용액의 샘플링은 0 min, 5 min, 10 min, 20 min, 30 min, 60 min 6회에 걸쳐 각각 5 mL씩을 채취하여 원자흡광분석기(AA_400, Varian Atomic Absorption Spectrophotometer)를 이용하여 아연과 망간의 농도를 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 아연과 망간의 침출거동

환원제를 첨가하지 않은 조건에서 고액농도 100 g/L, 반응온도 60 °C 및 교반속도 200 r.p.m.에서 황산농도를 변화시켜 60 min 동안 반응하였을 경우 아연과 망간의 침출율을 Figure 3에 나타내었다. 망간의 침출율은 황산농도 0.5, 1.0, 2.0 및 3.0 M에서 21.6, 36.7, 35.1 및 43.5 %로 농도가 증가함에 따라 침출율도 함께 증가하는 것으로 나타났다. 아연의 경우도 황산농도 0.5, 1.0, 2.0, 3.0 M에서 76.0, 95.8, 96.9 및 97.7%로 농도가 증가함에 따라 침출율이 증가하였다. 또한 고액농도 100 g/L, 황산농도 1.0 M 및 교반속도 200 r.p.m.에서 반응온도를 40, 60, 80 °C로 변화시켜 1 h 동안 반응하였을 경우 아연과 망간의 침출율

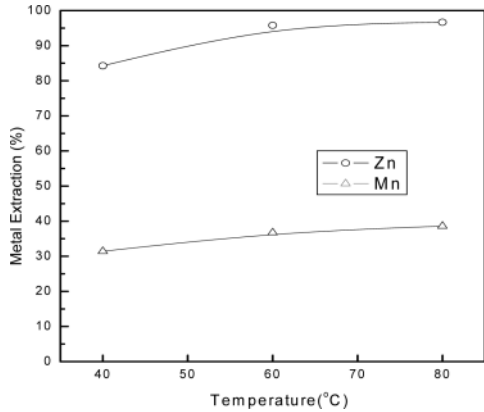


Figure 4. The effect of temperature on the leaching of Zn and Mn. (1.0 M H₂SO₄, 200 r.p.m. and 60 min).

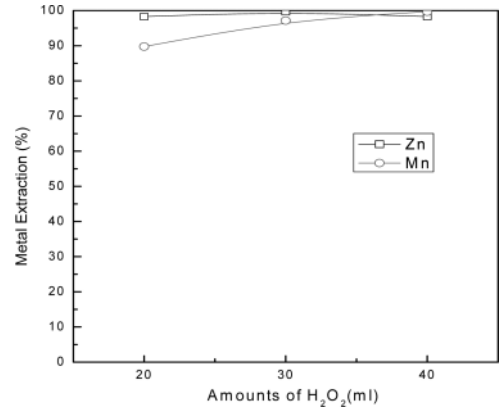


Figure 6. The effect of amounts of H₂O₂ on the leaching of Zn and Mn (50 g/500 mL S/L, 3.0 M H₂SO₄, 60 °C and 200 r.p.m.).

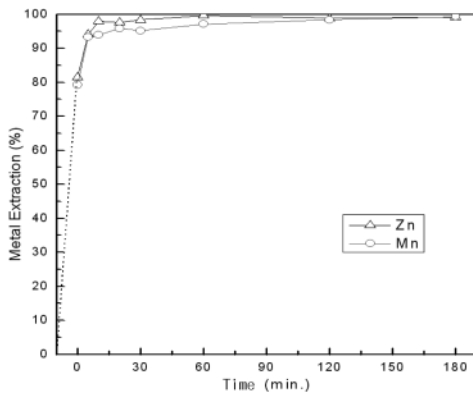


Figure 5. The effect of reaction time on the leaching of Zn and Mn with H₂O₂ as a reducing agent. (50 g/500 mL S/L, 3.0 M H₂SO₄, 30 mL H₂O₂, 60 °C and 200 r.p.m).

을 Figure 4에 나타내었다. 온도가 증가할수록 아연의 침출율은 84%에서 97%로 증가하였으나 60 °C 이상의 경우에는 침출율이 95% 이상으로 침출율의 변화가 거의 없었으며, 망간의 경우에는 온도가 40 °C에서 80 °C로 높이는 경우에 침출율이 31%에서 38.6%로 증가함을 알 수 있었다. 따라서 아연의 침출 시에는 황산농도가 아연의 침출율에 큰 영향을 미치나 상대적으로 망간의 경우에는 황산농도가 아연과 비교하여 미치는 영향이 적음을 알 수 있었다. 그러므로 본 연구에서는 환원제로 작용하는 과산화수소를 첨가하여 산성용액에서의 망간의 침출율을 향상시키고자 하였다.

3.2. 환원제 첨가시 반응시간에 따른 아연과 망간의 침출거동

반응식 (1)과 (2)는 망간산화물에 대하여 과산화수소가 환원제로 작용하여 침출되는 것을 나타내고 있다. 반응식 (1)에서 보는 바와 같이 +4가의 망간이 과산화수소에 의해 황산에 침출이 용이한 +2가로 환원되는 과정을 나타내었으며, 마찬가지로 반응식 (2)도 망간이 과산화수소에 의해 황산에 침출이 용이한 +2가로 환원되는 과정을 나타내었다.

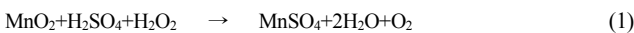


Figure 5는 환원제로 과산화수소를 30 mL 첨가하여 고액농도 100 g/L,

황산농도 3.0 M, 반응온도 60 °C 및 교반속도 200 r.p.m.으로 반응시켜 반응시간 변화에 따른 아연과 망간의 침출율을 나타낸 것이다. 아연의 침출율은 반응시간 10 min에서 97.9%로 나타났고, 이후 180 min까지 거의 일정한 침출율을 나타내었다. 망간의 경우 10 min에서 93.9%로 나타났고 아연과 마찬가지로 이후 반응시간 180 min까지 거의 일정한 침출율을 나타내었다. 과산화수소의 투입으로 망간의 침출율이 크게 향상되었고, 반응시간 10 min 이내에 대부분의 침출반응이 이루어짐을 알 수 있었다.

Figure 3의 과산화수소를 첨가하지 않은 조건과 비교하면, 아연의 침출율은 99.6% 정도로 큰 변화가 없지만, 망간의 경우는 과산화수소를 첨가하지 않았을 때의 침출율 43.5%에서 침출율이 97.1%로 2배 이상의 침출율 증가가 나타났다. 이러한 이유는 (1)과 (2)의 반응식에 따라 MnO₂가 과산화수소에 의해 침출이 가능한 2가의 망간산화물로 환원되므로 침출율이 증가하는 것으로 판단된다.

3.3. 과산화수소량의 영향

Figure 6은 고액농도 100 g/L, 황산농도 3.0 M, 반응온도 60 °C 및 교반속도 200 r.p.m.에서 과산화수소의 양을 변화시켜 60 min 동안 반응하였을 경우 아연과 망간의 침출율을 나타내었다. 아연의 경우 과산화수소 양이 20, 30, 40 mL로 증가함에 따라 98.3%, 99.6, 98.3%로 거의 변화하지 않았으며, 망간의 경우 20, 30, 40 mL로 증가함에 따라 89.8, 97.1, 99.7%로 침출율이 증가하였다. 과산화수소 양이 30 mL 이상에서는 망간의 침출율이 97% 이상으로 침출율의 증가가 거의 없었다.

4. 결 론

1) 과산화수소를 첨가하지 않은 조건에서 고액농도 100 g/L, 황산농도 3.0 M, 반응온도 60 °C 및 교반속도 200 r.p.m.에서 아연과 망간의 침출율은 각각 97.7%와 43.5%의 침출율을 나타냈으나, 과산화수소를 환원제로 첨가한 조건에서는 고액농도 100 g/L, 황산농도 3.0 M, 30 mL H₂O₂, 반응온도 60 °C 및 교반속도 200 r.p.m.에서 아연과 망간의 침출율은 99.6%와 97.1%를 나타내어 환원제를 첨가하지 않은 조건보다 망간의 침출율이 2배 이상 증가하였다.

2) 고액농도 100 g/L, 30 mL H₂O₂, 반응온도 60 °C 및 교반속도 200 r.p.m.에서 황산농도가 0.5 M에서 3.0 M로 증가함에 따라 아연의 침출율은 95.1%에서 99.6%로, 망간의 침출율은 54.2%에서 97.1%로 증가하였다.

감 사

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

참 고 문 헌

1. Sumitomo Metals Mining Co., JP 06, 322, 452, 1994. 11.
2. A. Bernardes, D. C. R. Espinosa, J. A. S. Tenorio, *J. Power Sources* **124**, 586 (2003)
3. K.-H. Park, J.-S. Sohn, and J.-S. Kim, *J. Korean Inst. Resources Recycling*, **10**, 20 (2001).
4. J.-S. Sohn, J.-G. Ahn, K.-H. Park, and H.-S. Jeon, *J. Korean Inst. Resources Recycling*, **10**, 43 (2001).
5. R. N. Sahoo, P. K. Naik, and S. C. Das, *Hydrometallurgy*, **62**, 157 (2001).