

廢알칼리망간電池로부터 機能性 複合素材 製造[†]

金兌炫* · 李承遠* · 孫廷秀** · 姜眞求** · [†]申宣明**

*忠南大學校 金屬工學科, **韓國地質資源研究院 資源活用素材研究部

Synthesis of Functional Complex Material from Spent Alkaline Manganese Battery[†]

Tae-Hyun Kim*, Seung-Won Lee*, Jeong-Soo Sohn**,
Jin-Gu Kang** and [†]Shun-Myung Shin**

*Chungnam National University, **Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources

요 약

폐알칼리망간전지로부터 침출과 공침반응을 이용하여 Mn-Zn ferrite 분말을 제조하기 위한 기초실험을 수행하였다. 100 g/L 광액 농도 3.0M H₂SO₄, 60°C 및 교반속도 200 rpm의 조건에서 과산화수소 30 ml를 첨가하여 얻어진 아연과 망간의 침출율은 각각 97.9%, 93.9% 이상이었으며, 침출용액을 가지고 반응시간, 반응온도, O₂ 가스량을 조절하며 공침반응을 진행하였다. 공침반응 결과 pH 12, 80°C, O₂ 1.3 L/min., 교반속도 400 rpm의 조건에서 Mn-Zn ferrite를 지은 합성할 수 있었다. 합성된 Mn-Zn ferrite 분말은 0.143 μm의 구형 ferrite로서 80 emu/g의 포화자화값을 가지고 있었다.

주제어 : 재활용, 폐알칼리망간전지, 망간, 아연, 페라이트

Abstract

Fundamental studies for the synthesis of Mn-Zn ferrite powder were investigated using a series of leaching and coprecipitation processes from spent alkaline manganese batteries. Zinc and Manganese dissolution rates obtained at the reaction conditions of 100g/L pulp density, 3.0M H₂SO₄, 60°C and 200 rpm with 30 ml H₂O₂ as a reducing agent were more than 97.9% and 93.9% and coprecipitation of Mn-Zn ferrite powder was performed according to various reaction conditions such as temperature, time and amount of O₂ gas injection using the leaching solution. As a result of coprecipitation, Mn-Zn ferrite could be synthesized directly at low temperature in the reaction condition pH 12, 80°C, O₂ 1.3L/min. and 400 rpm. The synthesized Mn-Zn ferrite powder was spherical powder of 0.143 μm particle size and had a saturation magnetization about 80 emu/g.

Key words : recycle, Spent Alkaline Manganese Battery, Manganese, Zinc, Ferrite

1. 서 론

생활수준의 향상 및 기술의 도약적인 발전으로 휴대용 전자제품의 수요가 급증함에 따라 전지의 수요량도 기하급수적으로 증가하고 있다. 국내 폐전지는 연간 약 10억개 이상(1만 5천톤) 발생하고 있으며 산화은전지, 리튬이온전지, 망간 및 알칼리망간전지가 그 주를 이루고 있다. 2003년부터는 과거 예치금부과대상이던 산화

은전지가 생산자책임재활용제도의 대상에 포함되었으며 2005년에는 리튬이온전지가 추가로 포함되었다.¹⁾ 2008년부터는 망간전지 및 알칼리망간전지 등의 모든 폐전지를 EPR 대상에 포함되므로 폐전지 재활용 기술개발은 필수적이다.

현재 국내에서는 니켈-카드뮴 폐전지를 제외하고는 본격적인 재활용 기술이 확립되어 있지 않아 재활용이 이루어지지 못하고 있으나 환경차원에서나 자원의 효율적 이용면에서 폐전지의 재활용에 대한 요구가 급증하고 있으므로 경제성 있는 재활용 기술개발이 시급히 요

[†] 2007년 8월 29일 접수, 2007년 11월 26일 수리

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

구되고 있는 실정이다. 망간/알칼리망간전지의 구성성분인 망간의 국내 수요는 약 70만톤으로 전량 수입하고 있으며 제철용, 건전지 원료 및 비철금속 합금산업에 주로 사용되고 있다. 또한, 아연은 도금재료, 피복재료, 합금 등에 쓰이고 있으며 아연광의 2004년 국내 생산량은 30톤이고 수입은 1.15백만톤(2005년)으로 국내 자급도는 거의 전무한 실정이다. 이에 폐망간, 알칼리망간전지를 재활용하면 전략광물인 망간, 아연, 철 등의 원료 확보가 가능하며, 이들을 재활용할 경우 자원빈국인 우리 현실에 비추어 커다란 수입대체 효과를 기대할 수 있다.

폐망간, 알칼리망간전지의 재활용 기술은 크게 건식법과 습식법으로 분류된다. 일본의 스미토모 중공업에서는 1000°C 이상에서 아연을 휘발 증류하여 아연을 회수하고 잔사를 ferro 망간 원료로 사용하는 건식공정을, 프랑스의 Zimaval은 NaOH를 이용하여 전해채취로 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.²⁾⁶⁾ 그러나, 현재까지 개발된 프로세스는 처리비용에 비하여 회수산물의 가격이 높지 않아 경제성이 낮은 단점이 있어 폐전지의 고부가가치화를 통하여 경제성을 높이는 방향으로 자원화 기술개발이 진행되고 있다.

따라서, 본 연구에서는 이런 세계적 기술동향에 발맞춰 재활용 기술의 고부가가치를 이루고자 하였다. 이에 폐전지로부터 나오는 파쇄산물을 전처리 과정을 거쳐 플라스틱 및 탄소분, 아연판들로 분리하고 난 후 남은 파쇄산물을 가지고, 침출과 공침 공정을 통하여 Mn-Zn ferrite 제조를 위한 실험을 수행하였다.

2. 시료 및 실험 방법

2.1 시료

시료는 수거된 폐알칼리망간전지를 물리적 처리 장치를 이용하여 파쇄 및 자력선별 후 -8 mesh의 분말시료를 가지고 침출 및 공침실험을 하였다. 이때 폐알칼리망간전지는 여러 형태의 전지가 임의의 양 만큼 섞여있는 상태에서 파쇄 하였으며, 파쇄기의 망 크기는 Ø20 mm인 것을 사용하였다. 물리적 처리장치는 분리선별, 파쇄, 자력선별, 입도분리의 연속공정으로 되어있어 폐알칼리망간전지를 파쇄기에 넣고 파쇄를 시작하면 최종 배출물

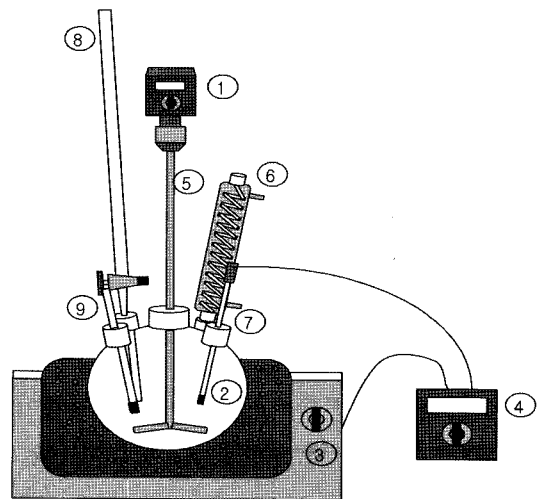
Table 1. Compositions of valuable metal in spent alkaline-manganese battery powder processed by crushing and magnetic separation(wt.%)

Powder size	Zn	Mn	Fe
-8 mesh	21.27	30.11	2.34

은 자성체, 비자성체 +8 mesh, 비자성체 -8 mesh의 3가지로 분류되어서 배출되어진다. 시료 중에 회수대상이 되는 아연 및 망간 등의 성분비는 ICP(유도결합플라즈마분석기, JEOL, JY-38)로 분석하였으며 그 결과를 Table 1에 나타내었다. 본 실험에 사용된 -8 mesh의 경우는 Zn 이 21.27 wt.%, Mn 30.11 wt.%, Fe 2.34 wt.%를 포함하고 있다.

2.2. 실험방법

Fig. 1에 침출실험을 위한 장치를 나타내었다. 황산에 의한 폐알칼리망간전지로부터 망간과 아연 등의 침출용액을 가지고 1L 용량의 5구 플라스크 반응조에서 실시하였다. 반응조의 온도는 가열맨틀(Heating mantle)을 이용하여 승온 시켰으며, thermocouple을 이용하여 반응온도를 일정하게 유지시켰다. 공침 용액의 교반은 임펠터 회전방식으로 하였으며, 실험시 용액의 증발에 의한 손실을 최소화하기 위하여 반응조에 응축기(condenser)를



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

Fig. 1. Coprecipitation reactor for synthesizing of the Mn-Zn ferrite powder.

설치하였다.

Fig. 2에 본 Mn-Zn ferrite 제조를 위한 실험절차를 나타내었다. 우선 침출 용액으로부터 Mn, Zn, Fe 함유량을 알아보기 위하여 ICP분석을 실시한 후, 침출용액과 $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$, $MnSO_4 \cdot H_2O$, $FeSO_4 \cdot H_2O$ (특급, Junsei Chemical Co. Ltd) 황산염을 이용하여 Mn-Zn ferrite의 화학양론비에 맞추어 공침 용액을 제조하였다. 공침용액을 반응조에 장입하고 5M의 NaOH 용액을 이용하여 pH를 12까지 조절하였으며, 반응온도인 상온~80°C까지 온도를 변화시켜 주었다. 이때 교반기를 사용하여 교반하였으며 속도는 400 rpm으로 고정하였다. 산소가스는 0~1.3 L/min.의 양으로 주입하여 30분~2시간 동안 공침 반응을 진행하였다. 반응한 용액은 여과기를 사용하여 여과하였으며 공침물은 알코올과 증류수를 가지고 세척한 후 100°C에서 6시간 건조시켰다. 건조된 시료는 XRD(X-선 회절분석기, McScience Co., Cu K- α)를 이용하여 상분석을 실시하였으며, Mn-Zn ferrite 분말내

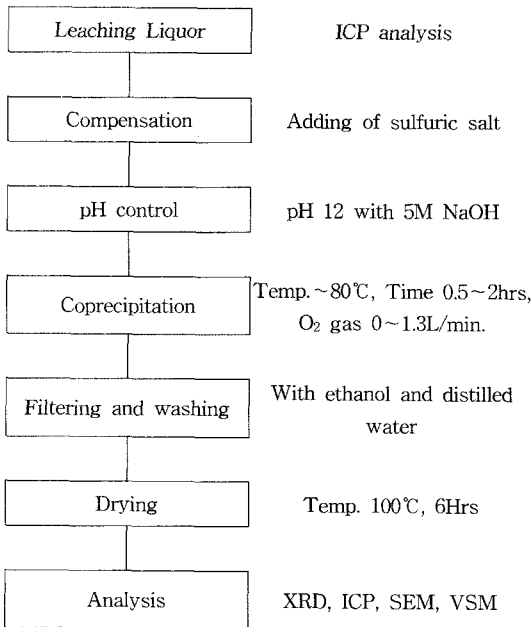


Fig. 2. Flow sheet for producing Mn-Zn ferrite powder with leaching solutions.

의 불순물 및 반응하지 않은 Mn, Zn, Fe 함유량을 알아보기 위하여 ICP를 이용하여 제조 분말 및 여과 후의 여액을 분석하였다.

또한, 제조된 분말의 입도 및 형상은 PSA(Particle Size Analyzer, Mastersizer 2000), SEM(JSM-6380LA, JEOL, Japan)으로 관찰하였으며, VSM(Vibrating Sample Magnetrometer, LDJ P600)을 이용하여 제조된 Mn-Zn ferrite 분말의 포화자속밀도 값을 측정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 페알칼리망간전지 침출

Fig. 3에 고액농도 100 g/L, 황산농도 3.0 M, 반응온도 60°C 및 교반속도 200 rpm의 조건에서 환원제로 과산화수소 30 ml를 첨가하여 반응시킨 아연과 망간의 침출율을 나타내었다. Fig. 3에서 보는 바와 같이 반응시간 10분에서 아연과 망간의 침출율은 97.9% 및 93.9%로 나타났다. 본 실험에서는 이들 침출용액을 가지고 Mn-Zn ferrite 제조를 위한 기초 실험을 수행하였다.

침출 용액 속의 정확한 Mn, Zn, Fe 함유량을 알아보기 위하여 ICP 분석한 결과를 Table 2에 나타내었다. Table 2에서 보는 바와 같이 Mn, Zn, Fe은 각각

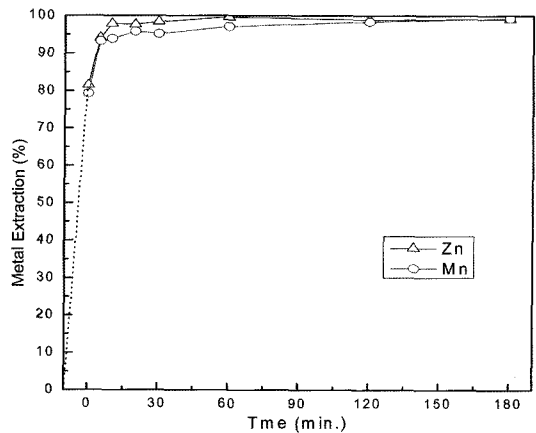


Fig. 3. The effect of reaction time on the leaching of Zn and Mn with H_2O_2 as a reducing agent (100 g/L S/L, 3.0M H_2SO_4 , 30 ml H_2O_2 , 60°C and 200 rpm)

Table 2. Chemical compositions of leaching solution

Composition (Unit)	Mn (%)	Zn (%)	Fe (%)	K (%)	C (%)	Cu (ppm)	Al (ppm)
Content	2.827	2.082	0.22	-	-	39	7.3

Table 3. Condition of coprecipitation solution

Category	Volume	Content(g)			Mole ratio
		Mn	Zn	Fe	
Leaching Sol.	1 L	28.27	20.82	2.2g	-
	40 ml	1.13	0.83	0.088	-
Stoichiometry	700 ml	1.13	1.37	4.69	1.0/1.0/4.0
Shortage	700 ml	0	0.54	4.60	-
Valance(sulfuric salt)		-	2.38	22.928	-

28.27 g/L, 20.82 g/L, 2.2 g/L의 양을 가지고 있었으며, 기타 불순물로 Cu, Al이 미량 포함되어 있음을 알 수 있었다. 이 기타 불순물은 알칼리망간전지 제조 시 사용되는 원료 자체 내에 포함된 ppm 단위의 불순물로서, 본 연구에서 제조하고자 하는 Mn-Zn ferrite 제조 및 물성에 미치는 영향은 거의 없을 것으로 생각된다.

3.2. 공침 용액 제조

Table 3은 침출용액 속의 Mn, Zn, Fe을 이용하여 Mn-Zn ferrite 제조를 위한 공침용액 제조 조건을 나타내었다. 우선 침출용액 40 ml를 샘플링하여 침출량이 가장 많은 Mn의 함유량을 고정시키고, Mn, Zn, Fe의 용액 속 몰비가 0.5/0.5/2가 될 수 있도록 화학양론비에 맞추어 ZnSO₄·7H₂O, FeSO₄·H₂O 황산염을 첨가하여 공침용액을 제조하였다. 제조된 공침용액에 5M NaOH 용액을 적하시키며 pH 변화에 따른 Mn, Zn, Fe의 변화를 ICP로 관찰하였다. 보고되어진 바에 의하면 이상 용액에서의 Fe²⁺은 pH 7에서, Zn²⁺은 pH 7.5에서, Mn²⁺은 pH 12부근에서 공침이 완결되는 것으로 보고되어 있으나⁷⁾, Fig. 4에서 보는 바와 같이 Zn²⁺의 경우 강산 분위기에서부터 서서히 공침되어 pH 9에서는 나타나지 않았으며, Mn²⁺, Fe²⁺의 경우 pH 8에서 급격히 공침되어 pH 11.5에서 반응이 완료됨을 알 수 있었다. 이는 공침용액 제조를 위한 출발용액의 차이 때문으로 판단되며, 따라서 본 실험에서는 공침반응에 대한 pH 조건을 12로 유지하여 실험하였다.

3.3 공침법에 Mn-Zn Ferrite 합성

3.3.1. 반응온도에 따른 영향

Fig. 5에 제조된 공침용액을 O₂ 가스 1.3 L/min., 교반속도 400 rpm, 반응시간 1시간 조건에서 반응온도를 상온~80°C로 변화시키면서 반응온도에 따른 Mn-Zn Ferrite의 XRD pattern을 나타내었다. Fig. 5에서 볼

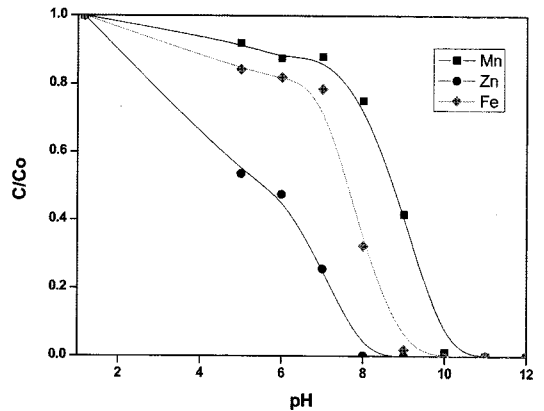


Fig. 4. The concentrations of Mn, Zn, Fe ions at various pH.

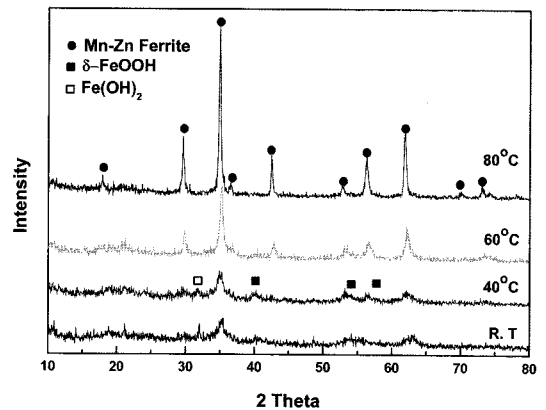


Fig. 5. XRD patterns of the Mn-Zn ferrite at various temperatures.

수 있는 바와 같이 상온에서는 거의 peak가 없다가 반응온도가 증가함에 따라 40°C에서 보이는 Fe(OH)₂와 δ-FeOOH의 peak가 사라지는 것을 볼 수 있으며, 80°C에서는 spinel 구조의 Mn-Zn ferrite가 생성되는 것을 확인할 수 있었다. 이는 반응온도가 증가함에 따라 용액 내에 존재하는 수산화물의 산화반응이 빨라지

지 때문으로 사료되어진다⁷⁾.

3.3.2. O₂ 가스 주입량에 따른 영향

Fig. 6에 제조된 공침용액을 반응온도 80°C, 교반속도 400 rpm, 반응시간 1시간 조건에서 O₂ 가스 주입량을 0~1.3 L/min.으로 변화시키면서 반응온도에 따른 Mn-Zn ferrite의 XRD pattern을 나타내었다. Fig. 6에서 볼 수 있는 바와 같이 O₂ 가스를 주입하지 않았을 때와 0.5 L/min.일 때에는 δ-FeOOH의 peak가 확인되었으나 O₂ 가스 주입량을 1.3 L/min.으로 증가시킴에 따라 δ-FeOOH의 peak가 사라지고 Mn-Zn ferrite의 peak가 보이는 것을 알 수 있었다.

3.3.3. 반응시간에 따른 영향

Fig. 7에 제조된 공침용액을 O₂ 가스 주입량 1.3 L/

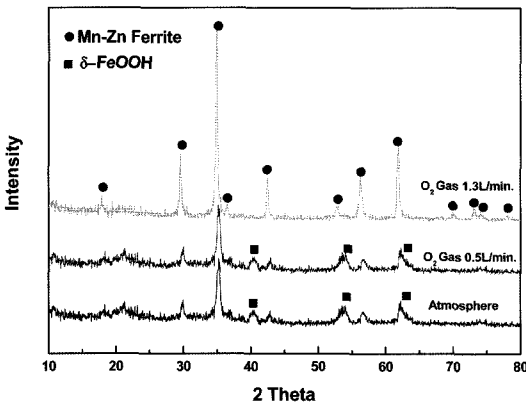


Fig. 6. XRD patterns of the Mn-Zn ferrite at various O₂ gas flow rates.

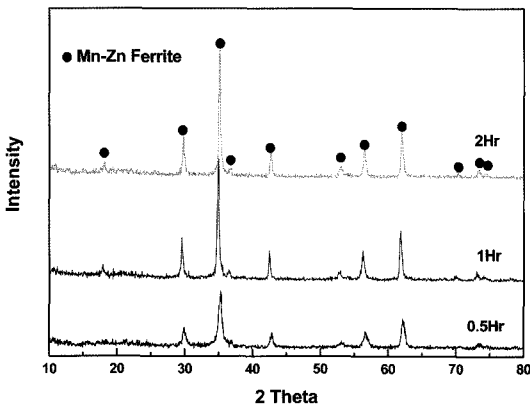


Fig. 7. XRD patterns of the Mn-Zn ferrite at various reaction times.

min., 교반속도 400 rpm, 반응온도 80°C 조건에서 반응시간을 30분~2시간으로 변화시키면서 반응시간에 따른 Mn-Zn ferrite의 XRD pattern을 나타내었다. Fig. 7에서 볼 수 있는 바와 같이 반응시간 1시간까지는 Mn-Zn ferrite peak의 강도가 증가하는 모습을 볼 수 있으며 그 이상의 반응에서는 peak 강도의 증가폭은 그리 크지 않음을 확인할 수 있었다. 그러나, 습식법으로 Mn-Zn ferrite 분말을 합성하는 경우 반응시간 및 반응온도의 증가에 따라 스피넬 피크의 강도가 증가된다고 보고되어져 있다⁸⁾.

3.4. 최적조건에서의 Mn-Zn Ferrite의 합성 및 특성 평가

제조된 공침용액은 용량 1 L 용량의 5구 플라스크 반응조에서 5M의 NaOH 용액을 이용하여 pH 12로 조절한 후, 온도 80°C, 1.3 L/min.의 속도로 O₂ 가스를 주입하면서 1시간 동안 반응시켰다. 반응 용액은 여과 후 100°C에서 6시간 열처리하여 건조시켰으며, 건조 후 제조된 분말의 결정상을 분석하였다. 또한, 여과 후 용액을 가지고 반응하지 않은 용액 속에 잔존하는 Mn, Zn, Fe의 량을 알아보기 위하여 ICP 분석을 병행하였다.

Fig. 8은 제조된 분말의 XRD 분석 결과이다. 그림에서 보는 바와 같이 제조된 분말은 spinel 구조를 가지는 Mn-Zn ferrite 단일 결정상을 알 수 있었으며, 폐알칼리망간전지를 이용하여 침출과 공침과정을 통해 Mn-Zn ferrite 분말을 직접 저온 합성할 수 있음을 알 수 있었다.

Table 4는 여과 후 용액에 대한 ICP 분석 결과치이다. 반응하지 않고 용액 내에 잔존하는 Mn, Zn, Fe의

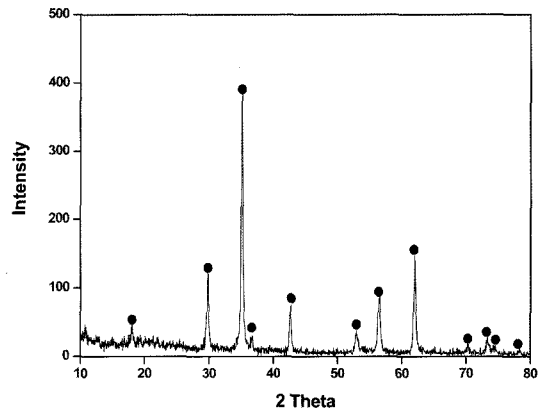


Fig. 8. XRD patterns of the Mn-Zn ferrite synthesized under the optimum condition.

양은 각각 0.036 ppm, 0.023 ppm, 0.014 ppm으로 거의 공침함을 알 수 있었는데, 이로써 제조된 분말이 초기 목표로 한 Mn, Zn, Fe의 몰비 0.5/0.5/2의 화학양론비에 맞는 Mn-Zn ferrite 분말임을 알 수 있었다. 또한, Table 5에 페라이트 소결시 입자의 조대화를 발생시킨다고 보고되어진⁹⁾ Cu, K, Na 등에 대한 합성된 분말의 ICP 분석 결과이다. Table 5에서와 같이 그 양이 극미량임을 알 수 있었으며, 공침제인 NaOH의 영향으로 Na이

Table 4. Amount of Mn, Zn, Fe ion residues in solution after coprecipitation treatment

Composition	Mn	Zn	Fe
Content	0.036	0.023	0.014

Table 5. Impurities of the synthesized powder

Composition	Cu	K	Na	Al
Content	<1	3.3	24	6.4

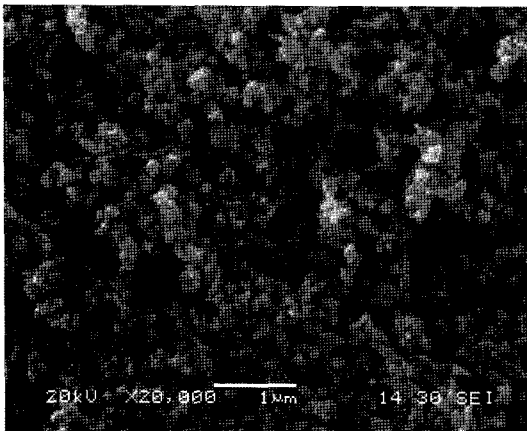


Fig. 9. SEM image of the Mn-Zn ferrite.

다른 원소에 비하여 다소 높게 측정 되었다.

Fig. 9는 제조된 Mn-Zn ferrite 분말의 SEM 사진을 나타내었다. 제조된 분말은 구형의 초미립 분체였으며 입자간 응집현상이 발생하고 있음을 알 수 있었다. 이러한 사실은 Fig. 10의 Mn-Zn ferrite 입도분석 결과와 일치함을 알 수 있었으며, 이 때의 평균입도는 0.143 μm ($d=0.5$)이었다. 또한, 10 μm 이상의 입자의 존재 및 입도분포 피크가 두개 이상 나타나고 있었는데, 이는 합성된 분말이 완전히 해쇄되지 않고 미세한 입자들의 응집에 의한 현상으로 생각된다.

Fig. 11은 제조된 분말의 자력특성을 평가하기 위하여 시료 진동형 자력계(VSM)을 이용하여 자화값을 측정 한 결과이다. 합성된 분말은 80 emu/g의 포화자화값을 가지고 있었으며, Dasgupta¹⁰⁾ 등이 보고한 조성 변화에 따른 나노 사이즈의 제조된 Mn-Zn ferrite 분말과 비교하여 유사한 값을 가지고 있음을 알 수 있었다.

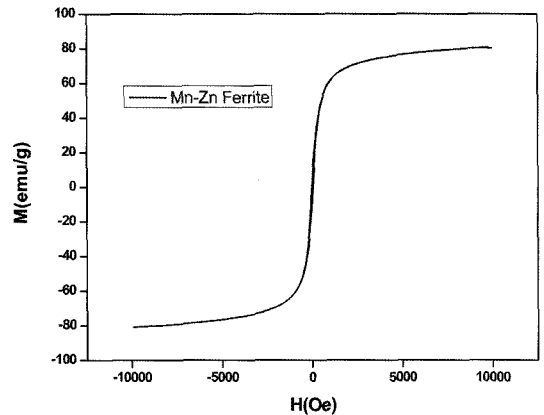


Fig. 11. Magnetization curve of the Mn-Zn ferrite powder at room temperature.

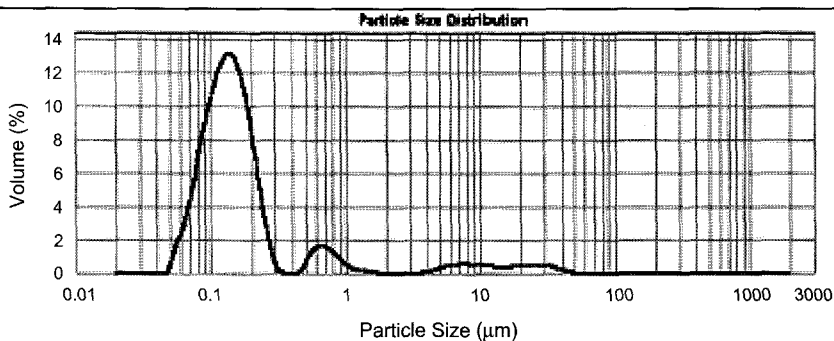


Fig. 10. Particle size analysis of the Mn-Zn ferrite powder

4. 결 론

망간산화물과 아연이 혼재되어 있는 폐알칼리망간전지 파쇄산물을 침출한 후, 망간과 아연의 침출용액을 이용하여 온도, 시간, O₂ 가스 주입량 등의 공침반응 조건을 변화시키면서 Mn-Zn ferrite 분말 제조를 위한 실험을 수행하여 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다.

1. 고액농도 100 g/L, 황산농도 3.0 M, 반응온도 60°C 및 교반속도 200 rpm에서 과산화수소 30 ml를 첨가하였을 때 아연과 망간의 침출율은 각각 97.9 %와 93.9%였다.

2. 이들 침출용액으로부터 반응온도 80°C, pH 12, 교반속도 400 rpm, 산소 1.3 L/min의 조건에서 공침, 여과 및 열처리 한 결과 Mn-Zn-ferrite 분말을 직접 저온 합성할 수 있었다.

3. 제조된 Mn-Zn-ferrite 분말의 특성평가 결과, 0.143 μm의 평균입도를 가지고 있었으며, 80 emu/g의 포화자속값을 가지고 있었다.

사 사

본 논문은 21세기 프론티어연구개발사업 중 자원재활용기술개발사업의 지원에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. 손정수 등, 1999 : “리사이클링백서, 1.3 폐건전지 리사이클링”, 한국자원리사이클링학회, pp. 95-100.

李 承 遠

- 현재 충남대학교 금속공학과 교수
- 당 학회지 제13권 6호 참조

姜 眞 求

- 현재 과학기술연합대학원대학교 자원순환공학 박사과정
- 당 학회지 제10권 4호 참조

2. D. B. Dreisinger, E. Peters and G. Morgan, 1990 : “The Hydrometallurgical treatment of carbon steel electric and furnace dusts by the UBC-Chaparral process”, Hydro-metallurgy, 25, pp. 137-152.
3. D. Pearson, 1981 : “Recovery of zinc from metallurgical dusts and fumes”, J. Macromolecular Science - Physics, pp. 153-168
4. S. Ferlay, 2000 : “Zimaval technology for recycling of batteries and other complex zinc bearing materials”, TMS, pp. 613-623
5. Guoxi Xi, Yunqing Li and Yumin Liu, 2004 : “Preparation of manganese-zinc ferrites using spent Zn-Mn batteries”, Materials letters, 58, pp. 1164-1167.
6. M. B. J. G. Freitas, M. K. de Pietre, 2004 : “Electrochemical recycling of the zinc from spent Zn-MnO₂ batteries”, J. Power sources, 128, pp. 343-349.
7. 이경희, 이병하, 허원도, 황우연, 1993 : “습식합성에 의한 Mn-Zn ferrite의 생성반응에 관한 연구”, 한국세라믹학회지, 30(1), pp. 25-33.
8. M. Xuan, Q. Li, G. Yang, 2007 : “Synthesis and magnetic properties of Mn-Zn ferrite nanoparticles”, J. Magnetism and Magnetic Materials, 312, pp. 464-469
9. K. Hirota and O. Inoue, 1987 : “Sodium-doped Mn-Zn ferrites-microstructure and properties”, J. Am. Ceram. Soc. Bull, 66(12), pp. 1755-1758
10. S. Dasgupta, J. Das, J. Eckert, I. Manna, 2006 : “Influence of environment and grain size on magnetic properties of nanocrystalline Mn-Zn ferrite”, J. Magnetism and Magnetic Materials, 306, pp. 9-15.

金 兌 炫

- 충남대학교 박사과정 수료
- 현재 자원재활용기술개발사업단 팀장

孫 廷 秀

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

申 宣 明

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