

자력선별에 의한 납드로스 중 비소성분의 농축

최상현 · 나현진 · §유경근

한국해양대학교 에너지자원공학과

Concentration of As Component in Pb Dross by Magnetic Separation

Sanghyeon Choi, Hyunjin Na and §Kyoungkeun Yoo

Korea Maritime and Ocean University, Department of Energy and Resources Engineering

요 약

폐납축전지 재활용 공정에서 발생한 납드로스는 비소 등의 유해물질을 함유하고 있어 적절한 처분이 요구되고 있다. 본 연구에서는 불밀과 믹서밀로 분쇄한 납드로스를 대상으로 자력선별을 실시하여 비소 성분을 농축하고자 하였다. 불밀에 의해 150 μm 이하로 분쇄된 시료를 대상으로 10000 G와 2000 G의 자석봉으로 순차적 자력선별을 실시한 결과, 10000 G의 비자작물에서는 비소 성분이 검출되지 않아 유해물질이 제거된 산물을 확보가능하였다. 추가적인 2000 G 자력선별의 자작물에는 비소가 18.87 %까지 농축되는 것을 확인하였다. 또한 불밀 분쇄시 300 μm 이상인 분쇄산물을 대상으로 믹서밀로 150 μm 이하로 분쇄하고 4000 G와 2000 G의 자석봉으로 순차적인 자력선별을 실시한 결과 2000 G의 자작물에 비소가 21.021 %로 농축된 것이 확인되었다. 비소는 XRD 결과에서 Fe_2As 로 존재하는 것을 확인하였으며, 분쇄와 자력선별에 의해 비소 성분이 원시료의 0.6 %에서 21.021 %까지 농축되는 것을 확인하였다.

주제어 : 납드로스, 비소, 자력선별, 분쇄

Abstract

Pb dross has been generated from recycling processes of waste acid lead batteries, and proper treatment of Pb dross was required because it contains As component, which has been found to be toxic. This study is aimed at concentrating As component by magnetic separation of ground product obtained from ball and mixer milling of Pb dross. No arsenic component was detected in the non-magnetic product of 10000 G magnetic separation using ground product with $-150 \mu\text{m}$ by ball milling, and As could be concentrated upto 18.87 % by further 2000 G magnetic separation. The ball mill ground product with over 300 μm was ground again by mixer mill to less than 150 μm , and then magnetic-separated by 4000 G followed by 2000 G magnet. The As component was concentrated upto 21.021 % in the magnetic fraction of 2000 G. It was confirmed that As component exist as Fe_2As by XRD measurement. These results indicate that As component could be concentrated from 0.6 % in the Pb dross to 21.021 % in the magnetic fraction by milling followed by magnetic separation.

Key words : Pb dross, arsenic, magnetic separation, milling

· Received : May 20, 2019 · Revised : June 13, 2019 · Accepted : June 17, 2019

§ Corresponding Author : Kyoungkeun Yoo (E-mail : kyoo@kmo.ac.kr)

Department of Energy and Resources Engineering, Korea Maritime and Ocean University, 727 Tajong-ro, Youngdo-gu, Busan 49112, Korea

©The Korean Institute of Resources Recycling. All rights reserved. This is an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/>), which permits unrestricted non-commercial use, distribution and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

1. 서론

납은 주기율표 14족에 속하는 탄소족 원소의 하나이며, 구리, 알루미늄, 아연 등과 함께 대표적인 범용금속 중 하나이다. 한국광물자원정보서비스(<https://www.kores.net>)의 광종정보에 납의 특성은 ‘납은 밝은 광택을 가지고 있고 고밀도이며 연성과 전성이 좋은 푸른 백색의 금속이며, 전기 전도성이 낮고 내부식성이 뛰어나다. 납은 상용 비철금속 중에서도 비중이 가장 큰 무거운 금속이나 쉽게 가공할 수 있으며 높은 산에는 잘 용해되지만 진한 염산과 황산 등에는 잘 용해되지 않는 특성이 있다’¹⁾.

납의 용도는 축전지, 연화합물, 연관, 방사능차폐제, 피복제 등이 있으나 이 중 수요가 가장 많은 것은 납 축전지이다²⁾. QYRsearch사의 2018년 3월 보고에 따르면 세계 재활용 납시장 규모는 2017년 12.61 billion US\$이고 2018년 13.06 billion US\$까지 성장할 것으로 예상되었다(Fig. 1).³⁾ 2014년 국내에서 생산된 금속 납 중 재생연(재활용된 납)은 약 340,000톤으로 2014년 국내 생산 중 약 47.9 %를 차지하였다¹⁾. 국내에서는 고려이런 뿐 아니라 상신, 단석, 중일, 화창 등의 업체가 납축전지 재활용 공정을 운영 중이다²⁾.

납의 재활용은 주로 축전지를 대상으로 하며, 납축전지의 재활용공정은 파분쇄 및 선별, 환원, 정련의 세 단계로 구성되는 것이 일반적이다. 파분쇄 후 플라스틱 등이 선별 공정에서 제거되며, 건식제련공정에 의해 납이 환원되는 공정을 거친다⁴⁾. 국내에서는 대부분 샤프트로나 회전로가 사용되는 것으로 알려져 있다. 정제 공정에서는 납 뿐 아니라 불순물인 금속을 제거하게 되는데 이 때 생성되는 부산물이 납드로스이다.

납드로스 성분 중 비소는 독성물질로 잘 알려져 있으

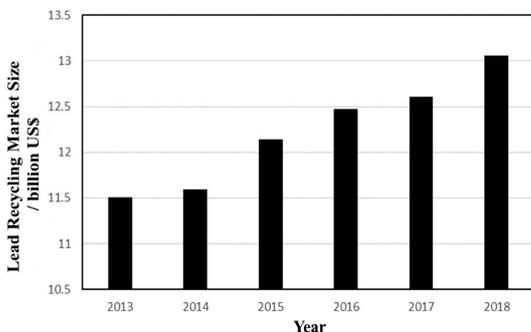


Fig. 1. World Pb recycling market size (2013 ~ 2018).

며⁵⁾, 비소의 적절한 처리가 선행되지 않을 경우 납드로스 처리공정에서 환경적 문제가 야기될 수 있다. 지금까지 납드로스를 대상으로 비소성분을 농축하고자 하는 연구는 부족한 실정이며, 비교적 공정이 간단하고 효율이 높은 자력선별 공정 적용이 가능하다면⁶⁾ 납드로스의 효율적인 처리에 크게 기여할 수 있다고 판단하였다. 따라서 본 연구에서는 납드로스 성분을 대상으로 분쇄 및 자력선별을 실시하여 비소 성분의 농축이 가능한지 조사하였다.

2. 실험방법

납드로스 시료는 국내 납재활용 업체로부터 확보하였으며, 성분은 Table 1과 같다. 주성분은 납(Pb)이며 68.76 %를 나타내고, 철(Fe), 안티몬(Sb), 주석(Sn), 비소(As)가 각각 6.53 %, 6.5 %, 4.1 %, 0.6 % 함유되어 있다. 납드로스 중 납은 산화납으로 비중이 납에 비해 가벼워 드로스로 회수되었거나 납드로스의 분리공정 중 같이 회수된 금속납으로 판단되었다. 납드로스 시료를 불밀로 분쇄한 후, 50 mesh (300 μm)와 100 mesh (150 μm)의 체로 순차적으로 체가름하여 150 μm ~ 300 μm의 입자는 불밀로 재분쇄하고, 150 μm 이하의 입자는 자력선별에 사용하였다. 300 μm 이상의 입자는 믹서밀(MM400 mixer mill, Retsch GmbH & Co., Germany)로 분쇄하여 150 μm ~ 300 μm의 입자는 믹서밀로 재분쇄하고, 150 μm 이하의 입자는 자력선별에 사용하였다. 불밀은 내경 11 cm, 볼의 크기는 10 mm와 30 mm를 혼합하여 장약량 50 %로 하였으며, 시료의 장약량은 볼의 40 %로 하여 30분간 가동하였다. 믹서밀은 시료를 8 ml 정도 장약한 후 300초 동안 가동하였다. 자력선별은 소정의 분쇄시료를 플라스틱 판위에 놓은 후, 2000 G, 4000 G, 10000 G의 자석봉을 플라스틱 판 밑에서 움직여 자력에 의해 움직이는 시료를 자착물로 판단하여 회수하였다. 자력선별을 15 ~ 20회 반복하여 더 이상 자력방향으로 움직이는 시료가 없을 때까지 실시하였다. 회수된 시료는 XRF (MESA 50, HORIBA, Ltd., Japan)을 사용하여 납, 철, 비소, 주석, 안티몬의 함량을 조사하였다. 또한 자착

Table 1. Chemical component in Pb dross

Elements	Pb	Fe	Sb	Sn	As
mass %	68.76	6.53	6.5	4.1	0.6

물 시료를 MIRA3 FE-SEM (Field emission scanning electron microscope, Tescan, Ltd., Czech Republic)으로 형상을 분석하였다.

3. 실험결과 및 고찰

납드로스가 함유한 성분에서 알 수 있듯이 철을 6.53 % 정도 함유하고 있으며, 철성분은 일반적으로 강자성을 나타내므로 철성분의 자력선별시 비소성분의 거동을 조사하여 비소성분 농축 가능성을 조사하고자 하였다. 이 실험에서 선정된 자력은 2000 G부터 10000 G까지이며, 사전실험을 통해 최적 자력을 선정하여 본 연구에 적용하였다.

Fig. 2에 볼밀 산물을 대상으로 10000 G의 자석봉으로 자력선별한 결과를 나타내었다. 중량은 자착물로서 62.13 g, 비자착물로서 130.68 g이 회수되었으며, 비자착물이 자착물에 비하여 2배 정도 많은 것을 알 수 있다. Fig. 2는 원시료, 자착물, 비자착물의 성분을 XRF로 분석하여 분석된 양을 100 %로 한 후 표시한 것으로서 각 성분의 시료 중 함량을 나타낸 것이다. 납은 원시료에 62.06 %이고, 자착물과 비자착물에 59.64 %와 63.20 %로 각각 존재하였다. 철은 원시료에 10.48 % 존재하였고, 자착물과 비자착물에 각각 11.5 %와 10 % 존재하여 자착물에 다소 높게 존재하였다. 비소의 결과는 원시료에 0.26 %로 나타났으나, 비자착물에는 검출되지 않았고, 자착물에만 0.81 % 존재하는 것으로 나타났다. 즉, 볼밀분쇄시료에 대해 10000 G 자력선별로 인해 시료로부터 비소를 제거한 비자착물 시료를 얻을 수 있는 것이 증명되었다. 안티몬과 주석의 경우 원

시료에 각각 6.44 %와 6.17 % 존재하며, 자착물에는 6.42 %와 6.49 %, 그리고 비자착물에는 6.46 %와 6.02 %로 특별한 변화는 나타나지 않았다. 이는 안티몬과 주석이 반자성의 성질을 갖는 금속이기 때문에 판단된다.

Fig. 2의 실험으로부터 얻어진 자착물 30 g을 대상으로 2000 G의 자석봉을 이용하여 자력선별 실험을 실시하였고, 자력선별결과를 Fig. 3에 나타내었다. 분석방법과 성분별 표시방법은 상기와 동일하다. 중량은 자착물과 비자착물이 0.61 g과 28.92 g으로 자착물이 비자착물에 비하여 매우 소량인 것을 알 수 있다. Fig. 3에서 확인할 수 있듯이 성분별로 자착물과 비자착물 분포가 크게 다른 것을 알 수 있다. 납 성분의 경우, 자착물과 비자착물에서 각각 11.15 %와 46.66 %로 비자착물에 많이 분포하고 있으며, 이는 납성분의 반자성이 원인인 것으로 판단된다. 철과 비소는 자착물에 각각 47.12 %와 18.87 %, 그리고 비자착물에 각각 6.232 %와 0.811 %가 존재하는 것으로 나타났다. 즉, 철과 비소성분이 자착물에서 큰 비중을 차지하여 철과 비소 성분 합계 65.99 %로 나타났다. 안티몬의 경우 큰 차이가 없었으나, 주석의 경우는 자착물에 1.47 %, 비자착물에 4.085%로 비자착물에 농축된 것이 확인되었다.

Fig. 4에 믹서밀 산물을 대상으로 4000 G의 자석봉으로 자력선별한 결과를 나타내었다. 중량은 자착물로서 14.37 g, 비자착물로서 188.65 g이 회수되었으며, 비자착물이 자착물에 비하여 13배 정도 많은 것을 알 수 있다. 납은 자착물과 비자착물에 각각 54.95 %와 76.67 %를 차지하고 있어 비자착물에서의 함량이 더 높은 것을 알 수 있었다. 철과 비소는 자착물에 14.44

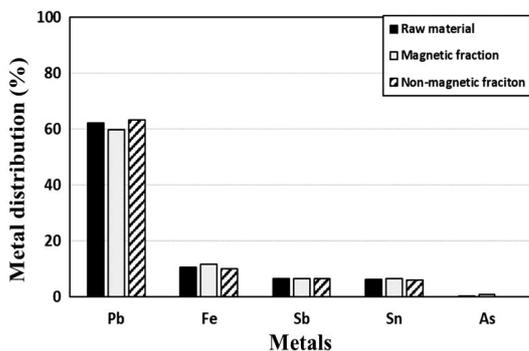


Fig. 2. Metal distribution in magnetic and non-magnetic fraction after 10000 G magnetic separation of ball milling ground product of Pb dross.

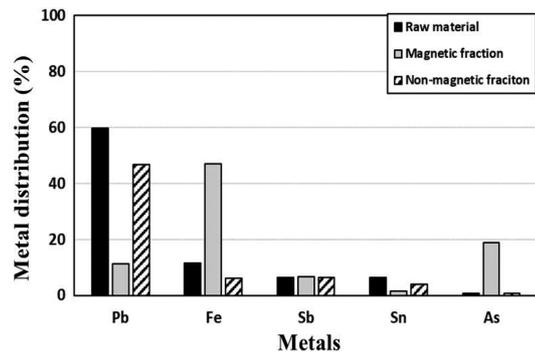


Fig. 3. Metal distribution in magnetic and non-magnetic fraction after 2000 G magnetic separation of magnetic product obtained from 10000 G magnetic separation.

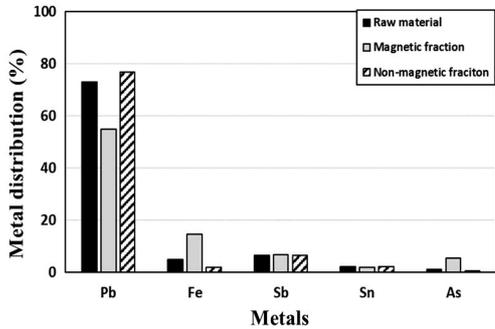


Fig. 4. Metal distribution in magnetic and non-magnetic fraction after 4000 G magnetic separation of mixer milling ground product.

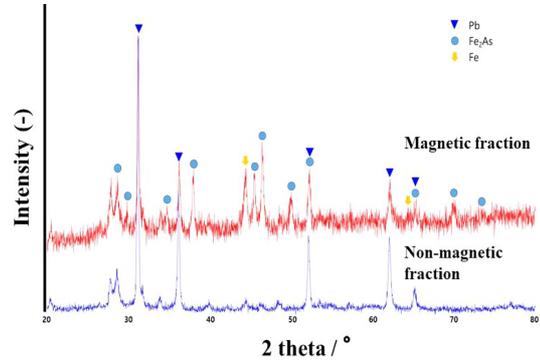


Fig. 6. XRD patterns of magnetic and non-magnetic fraction of mixer milling ground product.

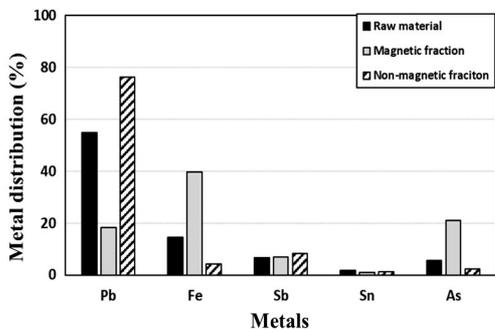


Fig. 5. Metal distribution in magnetic and non-magnetic fraction after 2000 G magnetic separation of magnetic product obtained from 4000 G magnetic separation.

%와 5.48 %, 비자착물에 1.89 %와 0.58 % 존재하여 자력선별에 의한 농축이 발생한 것을 알 수 있었다. 비소는 자착물과 비자착물에 각각 6.81 %와 6.53 % 존재하여 큰 차이가 없었으며, 주석은 자착물과 비자착물에 각각 1.73 %와 2.17 %로 비자착물에 다소 높은 값이 나타났다.

Fig. 4의 실험으로부터 얻어진 자착물 10 g을 대상으로 2000 G의 자석봉을 이용하여 자력선별 실험을 실시하였고, 자력선별결과를 Fig. 5에 나타내었다. 자력선별 결과 중량은 자착물과 비자착물이 각각 4.73 g과 5.27 g이었다. 남은 자착물과 비자착물에 각각 18.431 g과

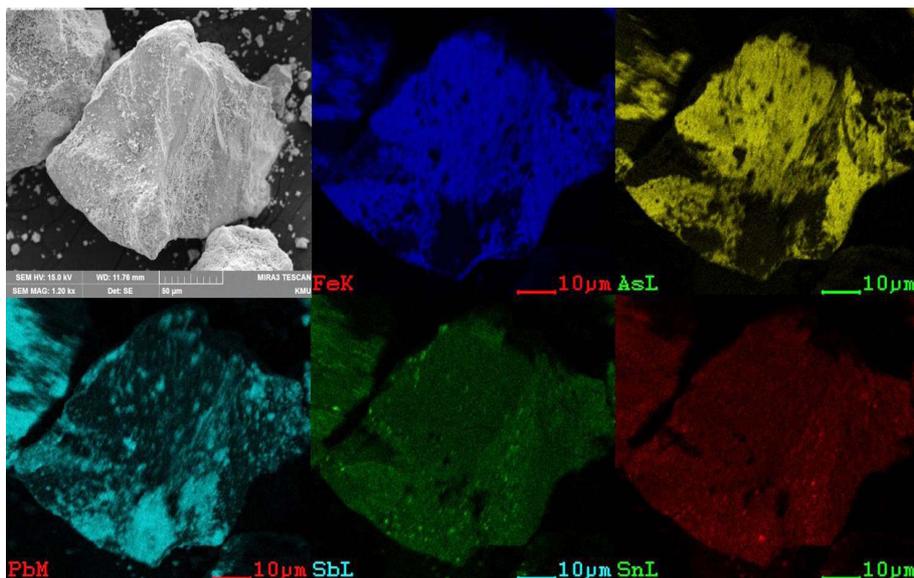


Fig. 7. SEM and EDS images of magnetic fraction of mixer milling ground product.

76.234 g으로 나타나 반자성인 납은 비자착물의 주성분으로 존재하는 것을 알 수 있었다. 철과 비소는 각각 자착물에 39.616 %와 21.021 %로 자착물의 주성분으로 존재하며, 두 성분의 합계가 자착물에서 60.6%를 차지한다. 안티몬과 주석은 자착물에서 각각 6.872 %와 0.915 %, 그리고 비자착물에서 각각 8.314 %와 1.209 %로 비자착물에서의 함량이 좀 더 높으나 그 차이는 크지 않았다.

Fig. 6에 믹서밀 산물에서 자력선별로 얻어진 자착물과 비자착물의 XRD 결과를 나타내었다. 자착물에 납 성분과 함께 철과 철/비소 합금(Fe_2As)의 피크가 나타났으나 비자착물에는 철과 철/비소 합금의 피크가 낮아지거나 사라지고 납의 성분만이 검출된 것을 알 수 있다. 여기서 나타난 Fe_2As 는 강반자성체(antiferromagnetic material)로서⁷⁾ 납축전지 제련공정 중 형성되어 드로스에 포함된 후 자착물에 농축된 것으로 판단된다. Fig. 7에 자착물 입자의 SEM 사진을 나타내었다. 한 입자에 상기 자력선별결과에서 나타난 납, 철, 비소, 안티몬, 주석 성분 모두가 관찰되지만, 자착물의 주요 성분인 철과 비소가 같은 위치에 분포하고, 납의 분포위치는 철 및 비소와 다르게 나타나는 것을 알 수 있다. 따라서 추가적인 분쇄에 의해 단체분리가 가능하다면 비소 성분의 농축율이 향상될 수 있을 것으로 기대된다. 또한 비소 농축 후 잔존하는 비자착물을 효율적으로 처리할 수 있는 제련공정에 대한 연구도 필요할 것으로 생각된다.

4. 결 론

폐납축전지 재활용 공정에서 발생한 납드로스를 대상으로 불밀과 믹서밀을 이용하여 분쇄 후 자력선별을 실시하여 비소성분을 농축하고자 하였다.

불밀에 의해 150 μm 이하로 분쇄된 시료를 대상으로 10000 G와 2000 G의 자석봉으로 순차적 자력선별을 실시한 결과, 10000 G의 비자착물에서는 비소 성분이 검출되지 않았으며, 최종적으로 2000 G의 자착물에는 18.87 %까지 농축되는 것을 확인하였다. 불밀 분쇄 시 300 μm 이상으로 존재한 분쇄산물을 대상으로 믹서밀로 150 μm 이하로 추가분쇄한 분쇄산물을 4000 G와 2000 G 자석봉으로 순차적인 자력선별을 실시한 결과 2000 G의 자착물에 철은 39.616 % 그리고 비소는 21.021 %로 농축된 것이 확인되었다. 이와 같이 분쇄와 자력선별의 방법으로 납드로스 중 비소를 자착물

에 농축하여 납드로스 비자착물의 환경부하를 낮출 것으로 기대할 수 있다.

감사의 글

This work was supported by the National Research Foundation of Korea (NRF) grant funded by the Korea government (MSIP) (No. 2019R111A3A01060907).

References

1. Korea Mineral Resource Information Service, Information for Lead, <https://www.kores.net/komis/info/mineralinfo>, May 15, 2019.
2. Park, H. and Sohn, H., 2015 : Current Status on the Recycling of Domestic Major Non-ferrous Metal Scraps, J. of Korean Inst. of Resources Recycling, 24(5), pp.72-79.
3. QYResearch, 2018 : Customized Global Metal Waste and Recycling Market Size, Status and Forecast 2025, QYR Chemical & Material Research Center, San Gabriel Valley, p.14.
4. Lee, J., Han, C., Shin, J., Kim, S., Lee, H., and Oh, J., 1998 : Preparation of Purified Lead Nitrate from Lead Sulfate Generated from the Lead-acid Battery Smelter as By-product, J. of Korean Inst. of Resources Recycling, 7(2), pp.31-38.
5. Nguyen, T. T., Yoo, K., Jha, M. K., Park, J., Choi, U., Choe, H., and Lee, J., 2018 : Removal of Heavy Metals from Tailing in Citrate Solution with Ferric Chloride, Mater. Trans. 59(10), pp.1665-1668.
6. Oh, J., Yoo, K., Bae, M., Kim, S., and Alorro, R. D., 2019 : The Adsorption Behaviors of Gold Ions in Simulated Leachate Using Magnetite, J. Korean Soc. Miner. Energy Resour. Eng., 56(1), pp.79-85.
7. Katsuraki, H. and Achiwa, N., 1966 : The magnetic structure of Fe_2As . J. Phys. Soc. Jpn. 21(11), pp.2238-2243.

최 상 현

- 한국해양대학교 에너지자원공학과 공학사
 - 현재 한국해양대학교 에너지자원공학과 석사과정
-

나 현 진

- 한국해양대학교 에너지자원공학과 공학사
- 현재 한국해양대학교 에너지자원공학과 석사과정

유 경 근

- Hokkaido University 환경자원공학전공 공학박사
 - 현재 한국해양대학교 에너지자원공학과 교수
 - 당 학회지 제27권6호 참조
-

《광 고》 본學會에서 發刊한 자료를 판매하오니 學會사무실로 문의 바랍니다.

- | | |
|---|-----------------------------|
| * EARTH '93 Proceeding(1993) 457쪽, | 價格 : 20,000원 |
| (The 2th International Symposium on East Asian Resources Recycling Technology) | |
| * 자원리사이클링의 실제(1994) 400쪽, | 價格 : 15,000원 |
| * 학회지 합본집 I~X | 價格 : 40,000원, 50,000원(비회원) |
| (I: 통권 제1호~제10호, II: 통권 제11호~제20호, III: 통권 제21호~제30호, IV: 통권 제31~제40호, V: 통권 제41호~제50호, VI: 통권 제51호~제62호, VII: 통권 제63호~제74호, VIII: 통권 제75호~제86호 IX: 통권 제87호~제98호, X: 통권 제99호~제110호) | |
| * 한·일자원리사이클링공동워크샵 논문집(1996) 483쪽, | 價格 : 30,000원 |
| * 한·미자원리사이클링공동워크샵 논문집(1996) 174쪽, | 價格 : 15,000원 |
| * 자원리사이클링 총서I(1997년 1월) 311쪽, | 價格 : 18,000원 |
| * '97 미주 자원재활용기술실태조사(1997년) 107쪽, | 價格 : 15,000원 |
| * 日本의 리사이클링 産業(1998년 1월) 395쪽, | 價格 : 22,000원, 발행처-文知社 |
| * EARTH 2001 Proceeding (2001) 788쪽, | 價格 : 100,000원 |
| (The 6th International Symposium on East Asian Resources Recycling Technology) | |
| * 오재현의 자동차 리사이클링기행(2003년 2월) 312쪽, | 價格 : 20,000원, 발행처-MJ미디어 |
| * 리사이클링백서(자원재활용백서, 1999년) 440쪽, | 價格 : 15,000원, 발행처-文知社 |
| * 리사이클링백서(자원재활용백서, 2004년) 578쪽, | 價格 : 27,000원, 발행처-淸文閣 |
| * 리사이클링백서(자원재활용백서, 2009년) 592쪽, | 價格 : 30,000원, 발행처-淸文閣 |
| * EARTH 2009 Proceeding (2009) 911쪽, | 價格 : 100,000원 |
| (The 10th International Symposium on East Asian Resources Recycling Technology) | |
| * 리사이클링백서(자원재활용백서, 2014년) 435쪽, | 價格 : 35,000원, 발행처-S&M미디어(주) |