

폐망간전지로부터 Mn 및 Zn 회수를 위한 습식 연속공정 연구

신선명, 강진구, 손정수, 양동효, 김태현, 김수경
한국지질자원연구원 자원활용소재연구부

A Study of continuous wet process for recovery of Mn and Zn from spent Zinc-Carbon battery

Shun-Myung Shin, Jin-Gu Kang, Jeong-Soo Sohn, Dong Hyo Yang,
Tae Hyun Kim, Soo Kyung Kim

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

1. 서 론

폐전지중에서 대표적인 1차전지인 망간전지는 전기화학적 반응에 의해 방전이 일어나며, 방전이 일어나는 동안 음극 재료인 아연은 산화반응을 일으켜 산화아연(ZnO)으로 되며, 동시에 양극 재료인 이산화망간(MnO₂)은 수산화망간(MnOOH)으로 환원된다. 망간전지는 철이 주성분인 외장 케이스와 전극(양극, 음극) 및 전해질로 구성되어 있으며 현재 국내에서 소비되고 있는 망간전지는 10,000톤 이상으로 이들은 모두 폐기물로 버려지고 있다.

폐망간전지에는 유가금속인 아연과 망간이 각각 20%, 철이 15%가 포함되어 있다. 이 금속들을 회수하여 재활용할 경우 현재 전량 수입되는 망간과 국내 광석 자급도가 2.7%에 불과한 아연의 수입대체 효과를 기대할 수 있고, 이 폐전지 재활용을 통하여 환경오염을 방지하고 쓰레기 발생량 감소에 기여할 수 있다. 따라서 폐전지를 재활용하여 전략광물인 망간, 아연 등을 회수하는 기술의 확립 및 상용화에 대한 연구가 필요한 현실이다.

본 연구팀에서는 폐전지를 파쇄한 뒤 자력선별을 행하여 망간산화물과 아연산화물로 이루어진 비자성체를 농축시키는 공정을 개발하였으며 분리된 비자성체를 대상으로 산 및 알칼리 침출을 통한 유가금속 회수에 대한 기초연구를 수행하였다.

현재 폐전지 중 폐망간전지 및 알칼리망간전지 내에 존재하고 있는 유가금속인 Fe, Mn, Zn의 경우 Li이나 Co에 비해 가격이 저렴하여 실제 이들 폐전지를 이용하여 유가금속을 회수한다 하여도 회수된 제조 산물의 부가가치가 높지 않은 문제점과 제조공정에서 발생하는 폐수 및 잔사의 처리 등의 문제점이 있다.

따라서 본 연구에서는 산 및 알칼리 침출을 이용하여 폐수 및 잔사의 발생이 적고 최종산물의 경제성이 높은 친환경적인 폐망간전지 재활용 공정을 통해 고순도의 Zn metal powder 및 스피넬 구조를 갖는 연질 페라이트 자성재료인 Mn-Zn Ferrite의 합성에 대해 기초적인 연구를 하였다.

2. 실험 시료 및 방법

1) 시 료

폐망간전지를 물리적 처리 장치를 이용하여 파쇄 및 자력선별 후 8 mesh under의 분말시

료를 NaOH 침출 및 H₂SO₄ 침출시료로 사용하였다. 이때 폐망간전지는 각각의 종류가 임의의 양만큼 섞여있는 상태에서 파쇄하였으며, 파쇄기의 망 크기는 Ø20mm인 것을 사용하였다.

또한 전해채취는 NaOH 침출여액을 이용하였으며 Mn-Zn Ferrite 공침실험은 H₂SO₄ 침출용액 및 전해채취 후 남은 여액을 사용하여 실험을 하였다. 그리고 침출에 사용된 시약은 H₂SO₄(D.S.P.GR Reagent, Korea)와 NaOH(D.S.P.GR Reagent, Korea)을 사용하였다.

2) 실험방법

폐망간전지 8 mesh under 시료로부터 고순도의 Zn metal powder 및 스피넬 구조를 갖는 Mn-Zn Ferrite를 제조하기 위해서 Fig. 1.과 같은 공정도를 구성하였다.

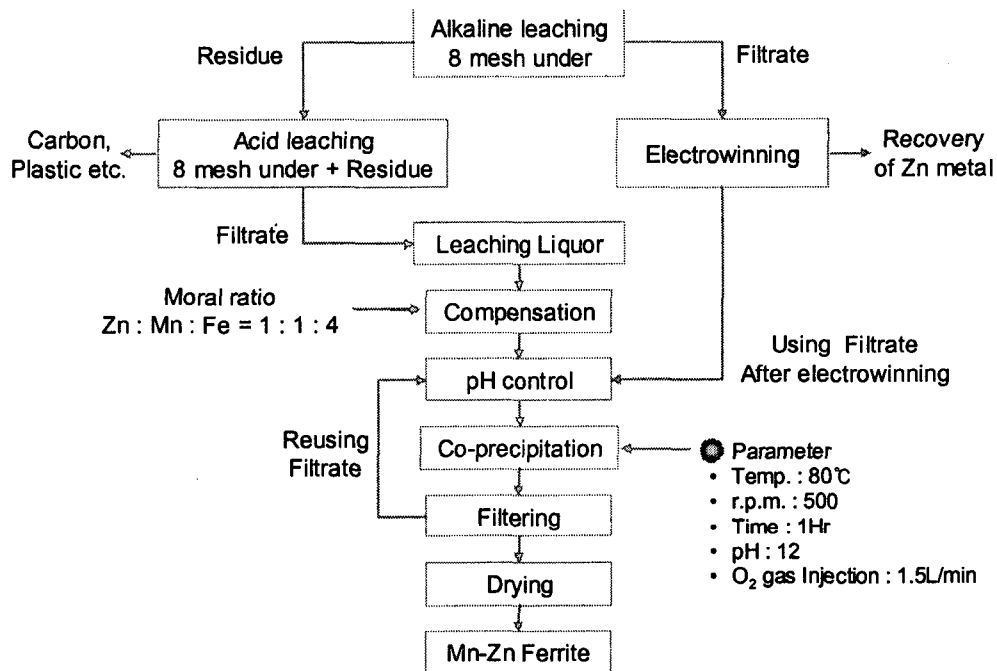


Fig. 1 Flow sheet for producing Mn-Zn Ferrite powder and Zn metal powder by co-precipitation and electrowinning

Fig. 1.에서 볼 수 있는 바와 같이 폐망간전지 8 mesh under 분말을 10ℓ 용량의 비이커형 파이렉스 반응조에서 침출실험을 실시하였다. 먼저 알칼리 침출 실험은 NaOH 4.0M, 반응온도 80℃, 교반속도 200 r.p.m., 고액비 500g/5000ml에서 60분 침출하였으며 산 침출은 NaOH 침출 후 남은 잔사를 다시 H₂SO₄ 침출을 위한 침출시료에 혼합한 뒤 H₂SO₄ 3.0M, 반응온도 60℃, H₂O₂ 6vol.%, 교반속도 200 r.p.m., 고액비 500g/5000ml에서 60분 침출하였다. 여과된 침출액과 잔사는 AA기기(SpectrAA -400, Varian Atomic Absorption Spectrophotometer)를 이용하여 각각의 침출용액내의 Zn과 Mn의 함량을 분석하였다.

NaOH 침출여액을 이용하여 전해채취를 통해 고순도의 Zn metal을 회수하였다. 이때 전해조는 시판 아크릴판으로 제작하였으며 전극으로는 양극판에는 Ti을 음극판에는 STS304를 사용하였다. 전극면적 1cm², 전극간격 5cm, 전해액의 부피 500ml, 전류밀도 0.2A/cm², 교반속도 400 r.p.m.에서 60분간 전해채취 하였다. Galvanostatic 실험에 사용된 power supply는

VUPOWER IPS-30B10(INTERACT, Korea)을 사용하였으며 전해채취 후 석출된 아연은 산화되는 것을 방지하기 위하여 ultrasonic cleaner를 이용하여 세척 하였으며 진공건조기를 이용하여 24시간동안 건조시켜 무게를 측정한 후 이로부터 이론적인 석출량과 비교하여 전류효율을 계산하였다.

또한 생성된 Zn의 형태를 분석하기 위하여 XRD(Rigaku, Japan, Cu K- α) 및 SEM (JSM-6380LA, JEOL, Japan)을 이용하여 화학결정분석 및 성장형태를 관찰하였고 AA를 이용하여 생성된 Zn의 순도를 분석하였다.

그리고 H₂SO₄ 침출여액과 전해채취 후 여액을 이용하여 침출용액과 FeSO₄ · 7H₂O(EP, Junsei, Japan)을 Mn-Zn Ferrite의 화학양론비에 맞추어 공침 용액을 제조하였다. 공침용액은 반응조에 장입하고 4M의 NaOH 용액을 이용하여 pH를 12까지 조절하였다. 반응온도 80℃, 교반속도 500 r.p.m., O₂ gas 1.5L/min.에서 60분 동안 반응을 시켰으며 여과 후 반응물은 증류수로 세척 한 후 100℃에서 12시간 건조시켰다. 건조된 시료는 분급 후 XRD(Rigaku, Japan, Cu K- α)를 이용하여 화학결정분석을 실시하였고 SEM(JSM-6380LA, JEOL, Japan)을 이용하여 시료의 모습을 관찰하였다. 또한 여과 후 여액 내 미반응 Mn, Zn, Fe 함유량을 알아보기 위하여 AA를 이용하여 여액을 분석하였다.

3. 실험결과 및 고찰

1) 폐망간전지 8 mesh under 시료의 NaOH 침출

4M NaOH, 반응온도 80℃, 교반속도 200 r.p.m., 고액비 1:10(500g/5000ml)에서 60분동안 침출한 결과를 Fig. 2.에 나타내었다. Zn과 Mn의 침출율은 각각 64.5%, 0.1% 미만이었으며 이때 용액내의 Zn의 양은 12.75g/L였다.

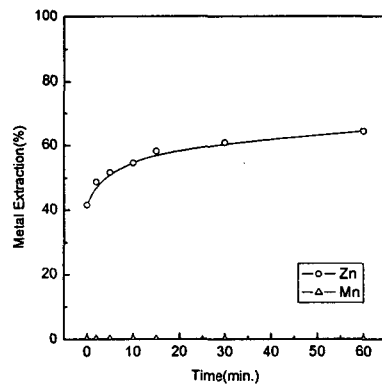


Fig. 2. The leaching rate of Mn, Zn by NaOH solution (4M NaOH, 500g/5000ml S/L, 80℃, 200 r.p.m., 60min)

2) 전해채취를 이용한 NaOH 침출용액의 Zn 회수

Zn이 12.75g/L가 포함되어져 있는 NaOH 침출용액을 이용하여 anode를 Ti로 cathode를 STS304을 사용하여 전류밀도 0.2 A/cm²에서 전해채취를 하였다. 이때 전해조건은 전해온도 25℃, 전극간 거리 5cm, 전극면적 1cm², 교반속도 400 r.p.m. 이었다. Fig. 3.과 Fig. 4.는 석출물을 ultrasonic clear로 세척한 후 진공건조기를 이용하여 24시간 건조한 뒤 XRD 및 SEM을

이용하여 분석한 결과이다.

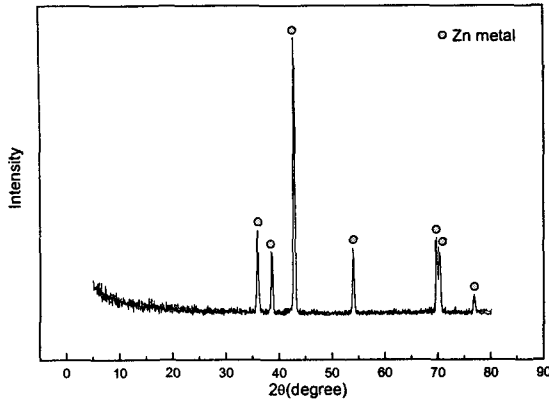


Fig. 3. XRD analysis of Zn from electrowinning



Fig. 4. SEM image of Zn metal

Fig. 3.에서 볼 수 있는 바와 같이 XRD 측정결과 Zn metal이 회수된 것을 확인할 수 있었다. 생성된 Zn의 결정모양을 SEM으로 확인해본 결과 Fig. 4.에서 볼 수 있는 바와 같이 Zn의 결정모양은 수직상정으로 성장한 것을 알 수 있었고 대략 15~30 μ m 정도의 크기를 갖는 것을 확인할 수 있었다. 그리고 이때 Zn의 순도는 99.9%였으며 전류밀도 0.2 A/Cm²에서 전류효율은 89.8%였다.

3) 폐망간전지 8 mesh under 시료 및 NaOH 침출 후 잔사 혼합물의 H₂SO₄ 침출

H₂SO₄ 침출시료는 NaOH 침출 후 발생된 잔사 336.9g 과 폐망간전지 8 mesh under 시료 163.1g을 혼합하여 500g으로 만든 것을 사용하였다.

3M H₂SO₄, 반응온도 60 $^{\circ}$ C, 교반속도 200 r.p.m., 고액비 1:10(500g/5000ml), H₂O₂ 6 vol.%에서 60분 동안 침출한 결과를 Fig. 5.에 나타내었다.

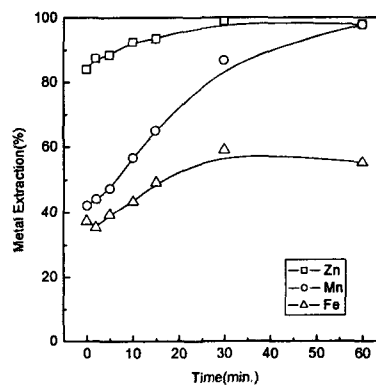


Fig. 5. The leaching rate of Mn, Zn and Fe by Sulfuric acid
(3M H₂SO₄, 500g/5000ml S/L, H₂O₂ 6 vol.%, 60 $^{\circ}$ C, 200 r.p.m., 60min)

Fig. 5.에서 볼 수 있는 바와 같이 Mn, Zn, Fe의 침출율은 시간이 지남에 따라 각각 97.9%, 98.0%, 55.2%인 것을 알 수 있었으며 침출용액 내의 Mn, Zn 및 Fe의 함량은 각각 23.4g/L, 14.6g/L, 0.22g/L임을 알 수 있었다.

4) 공침법을 이용한 Mn-Zn Ferrite의 합성

공침법을 이용하여 H₂SO₄ 침출용액 및 전해채취 후 남은 여액을 pH조절제 및 Zn의 원료로 이용하여 Mn-Zn Ferrite powder를 제조하였다. Table 1.은 침출 용액 속의 Mn, Zn, Fe을 이용하여 Mn-Zn Ferrite 제조를 위한 공침 용액 조건을 나타내었다.

Table 1. Conditions of co-precipitation using sulfuric acid leaching solution

	Vol.	Content(g)			Mole ratio
		Mn	Zn	Fe	
Leaching Liq.	1L	23.4	14.6	2.2	-
	50ml	1.17	0.73	0.11	-
Stoichiometry	700ml	1.17	1.39	4.76	1.0/1.0/4.0
Shortage	700ml	0	0.66	4.60	-
Balance(sulfuric salt)		-	2.909	23.148	-

H₂SO₄ 침출용액 50ml를 채취하여 침출량이 가장 많은 Mn의 함유량을 고정시키고, Mn, Zn, Fe의 용액 속 몰비가 1.0/1.0/4.0이 될 수 있도록 화학양론비에 맞추어 부족한 Fe는 FeSO₄ · 7H₂O 시약급 황산염을 첨가하였으며 Zn은 전해채취 여액을 이용하여 보충하여 공침 용액을 제조하였다. 이때 pH를 12로 올려주기 위해 4M의 NaOH 용액을 추가로 첨가하였다. 공침 후 침전되지 않고 용액 내에 잔존하는 Mn, Zn, Fe의량은 각각 5.2ppm, 4.5ppm, 2.5ppm으로 거의 공침이 된 것을 알 수 있어 용액내의 잔존하는 Mn, Zn, Fe가 거의 없음을 알 수 있었다.

제조된 공침용액은 1L 용량의 파이렉스 반응조에서 온도 80℃, 500 r.p.m., O₂ gas 1.5L/min에서 60분 동안 반응시켰다. 여과 후 침전물은 100℃에서 12시간 건조시켰으며, 건조 후 제조된 분말은 XRD 및 SEM을 이용하여 분말의 결정상을 분석하였다.

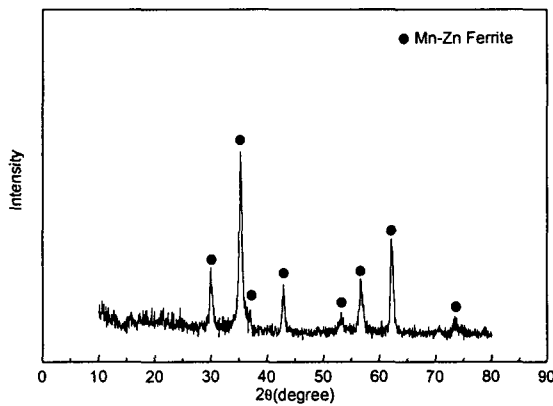


Fig. 6. XRD analysis of Mn-Zn Ferrite

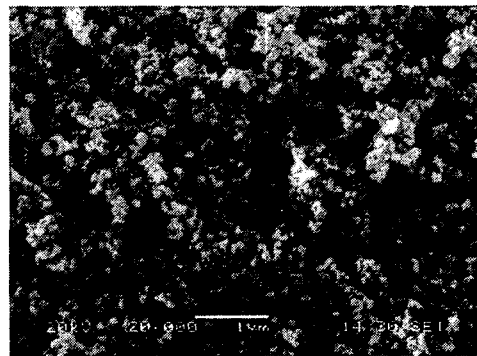


Fig. 7. SEM image of Mn-Zn Ferrite

제조된 분말을 XRD로 분석한 결과 Fig. 6.에서 볼 수 있는 바와 같이 spinel 구조를 가지는 Mn-Zn Ferrite 단일 결정상임을 알 수 있었으며, 폐망간전지를 이용하여 침출과 공침과정을 통해 Mn-Zn Ferrite 원료로 직접 저온 합성할 수 있음을 알 수 있었다.

또한 이 powder를 SEM을 이용하여 결정모양을 확인해본 결과 Fig. 7.에서 볼 수 있는 바와 같이 약 20nm 정도의 구형의 Mn-Zn Ferrite 입자가 생성된 것을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

산 및 알칼리 침출을 이용하여 Zn metal powder 및 스피넬 구조의 Mn-Zn Ferrite의 합성에 대해 기초적인 연구를 수행한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 4M NaOH, 반응온도 80℃, 교반속도 200 r.p.m., 고액비 1:10(500g/5000ml)에서 60분동안 침출한 결과 Zn과 Mn의 침출율은 각각 64.5%, 0.1% 미만이었으며 이때 용액내의 Zn의 양은 12.75g/L였다.
- 2) 전해채취를 통해 회수된 석출물들을 XRD로 분석한 결과 Zn metal 인 것을 알 수 있었으며 이때 Zn의 순도는 99.9% 이상이었다.
- 3) 3M H₂SO₄, 반응온도 60℃, 교반속도 200 r.p.m., 고액비 1:10(500g/5000ml), H₂O₂ 6 vol.%에서 60분 동안 침출한 결과 Mn, Zn, Fe의 침출율은 각각 97.9%, 98.0%, 55.2% 였으며 침출 용액 내의 Mn, Zn 및 Fe의 함량은 각각 23.4g/L, 14.6g/L, 0.22g/L 였다.
- 4) 공침법을 이용하여 H₂SO₄ 침출용액 및 전해채취 후 남은 여액을 pH조절제 및 Zn의 원료로 이용하여 spinel구조의 Mn-Zn Ferrite powder를 제조하였다.

5. 참고문헌

- 1) 손현태, 안종관, 손정수, 박경호, 박인용, 황산에 의한 폐망간전지로부터 아연과 망간의 침출, 한국자원리사이클링학회지, 11(4), p. 44~50., 2002.
- 2) Sahoo R.N., Naik P.K. and Das S.C., Leaching of manganese from low grade manganese ore using oxalic acid as reductant in sulphuric acid solution, Hydrometallurgy, 62, p. 157~163., 2001.
- 3) X. Meng, K.N. Han, The Principles and Applications of Ammonia Leaching of Metals - A Review, Min. Proc. & Ext. Met. Review, Vol. 16, p. 23, 1996.
- 4) 김광훈, "도금액 분석을 위한 정량분석", 동화기술, p. 185~186.
- 5) S. Gürmen and M. Emre, "A laboratory-scale investigation of alkaline zinc electrowinning", Minerals Engineering, Vol. 16, Issue. 6, p. 559~562., 2003.
- 6) 전자부품연구원, 국내 전자세라믹 산업동향, p. 29~30, 2003.
- 7) 이경희 외, 습식합성에 의한 Mn-Zn Ferrite의 생성반응에 관한 연구, 한국세라믹학회지, Vol 30. No1, p. 55~61, 1994.
- 8) T. Takada and M. Kiyama, "Preparation of Ferrites by wet Method", Proc, Int. Conf. Ferrites, p. 69~71, 1970.