

폐망간전지 자원화를 위한 물리적 처리공정 연구

손정수¹⁾ · 안종관¹⁾ · 박경호¹⁾ · 전호석¹⁾

1. 서 론

망간, 아연, 철, 니켈 등을 포함하고 있는 폐망간 및 폐알칼리망간 전지는 연간 약 5억개, 15,000톤 이상이 사용되며 사용량만큼의 폐전지가 발생되고 있다. 폐망간 및 폐알칼리망간 전지 만톤을 재활용하는 경우 망간 1,700톤과 아연 2,000톤을 회수할 수 있어, 현재 전량 수입되는 망간과 국내자급도가 2.7%인 아연의 수입대체를 기대할 수 있다. 또한 폐전지 재활용을 통하여 쓰레기 발생량 감소에 기여하고 폐전지로 인한 환경오염을 방지할 수 있다.

폐망간 및 폐알칼리망간 전지에는 철, 망간, 아연이 각각 15%, 20%, 20%씩 함유되어 있고, 그외에 탄소, 플라스틱 및 전해액이 포함되어 있다. 폐전지의 유가금속회수 기술은 건식법과 습식법으로 분류되며 스미토모 중공업에서는 1000℃이상에서 아연을 휘발 증류하여 아연을 회수하고 잔사를 페로망간 원료로 사용하는 건식공정을 개발하였으며 스위스의 Recymet에서 개발된 공정은 수은을 증류법으로 회수하고 나머지 공정은 습식법으로 처리하는 방법으로 철은 자력선별에 의해 분리되고 망간, 아연 및 기타 금속들은 전기화학적 환원법으로 회수한다. 그러나 이들 프로세스는 처리비용에 비하여 회수되는 산물들의 가격이 높지 않아 경제성이 낮은 단점이 있으므로 현재에도 여러 나라에서 경제성 있는 폐전지 자원화기술을 개발하기 위한 연구가 진행 중에 있다.

폐전지는 금속과 비금속이 혼합되어 있고 금속류는 자성체와 비자성체가 함께 존재하므로 유가금속의 자원화를 위해서는 물리적 선별공정을 통하여 유가금속을 성분별로 분리, 농축하는 것이 필요하다. 회수된 폐망간 및 폐알칼리망간 전지를 파쇄하여 입단별로 분리한 다음 자력선별을 통하여 철성분과 아연, 망간이 농축된 비자성 물질로 분리되면 망간 및 아연 화합물을 제조하기 위한 침출공정에 투입되는 원료의 품위가 높아지고 처리설비의 용량이 줄어드는 효과를 기대할 수 있다. 따라서 본 연구에서는 폐전지 자원화를 위한 물리적 선별공정을 확립하기 위하여 폐망간 및 폐알칼리망간 전지에 대한 파,분쇄 특성 및 자력선별 특성에 관한 연구를 수행하였다

2. 시료 및 실험 방법

2-1 시료

망간전지 및 알칼리망간 전지는 Table 1에 나타난 바와 같이 외장 케이스, 양극, 음극 및 전해질로 구성되어 있으며 회수대상이 되는 물질은 철, 망간 및 아연으로 각 금속들의 조성비는 각각 15 %, 20 %, 20 %를 차지하고 있다..

Table 1. Compositions of Various Batteries.

Battery	Anode	Electrolyte	Cathode	Volt.(V)	Case
Manganese Battery	Zn(Hg,Pb,Cd)	NH ₄ Cl · ZnCl ₂	MnO ₂	1.5	Steel(Fe,Sn)
Alkaline manganese battery	Zn(Hg,Pb,Cd)	KOH or NaOH	MnO ₂	1.5	Steel(Fe,Ni)

2-2 물리적처리 실험 방법

본 연구의 실험 흐름도를 Fig. 1에 나타내었다. 폐건전지를 파, 분쇄한 후, 8mesh로 체질하여 8mesh 이상의 분쇄산물만을 자력 선별기에 통과시켜 자성체인 철성분과 나머지로 분리한다.

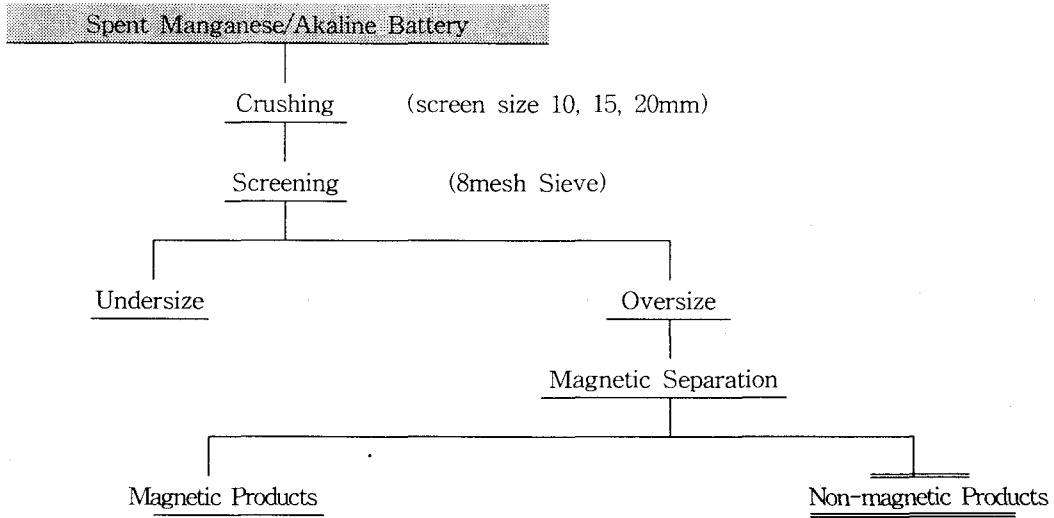


Fig. 1 Flowsheet for the Waste Battery Recycling.

폐건전지의 파쇄장치는 타발형 중속파쇄기를 사용하였으며 회전날 하부에 ϕ 10, 15 및 20mm 스크린을 설치하여 분쇄산물의 크기를 조절하였다. 본 실험에 사용된 자력선별기는 영구자석과 콘베어벨트로 구성되어 있어 철, 비철과 비금속이 분리되도록 하였다. 분쇄산물 및 자력선별 산물은 각 크기별로 일정량의 시료를 채취한 뒤 왕수에 용해하여 용해성분을 ICP로 분석하고, 미용해부분은 여과하여 XRD분석하였다.

3. 실험 결과

3-1 파쇄 및 입도분리

폐망간 및 폐알칼리망간 전지의 파, 분쇄 특성을 조사하기 위하여 파쇄기 하부에 설치된 망의 눈직경이 각각 10, 15, 20mm인 스크린을 설치하여 파쇄하였을때의 파, 분쇄 특성을 Table 2에 나타내었다. 파쇄산물을 입도분리하여 입단별 분포를 조사한 결과 파쇄산물이 통과하는 스크린의 직경이 증가할수록 8mesh 이상의 파쇄산물 양이 증가함을 알 수 있다. 또한 +8 mesh 산물의 양이 알칼리망간전지보다 망간전지에서 더 많이 나타나는 것은 망간전지의 경우 아연극이 아연판으로 이루어진데 반하여 알칼리망간전지는 아연이 아연분말로 이루어졌기 때문이다. 각 입단별로 철의 함량을 분석한 결과 망간전지는 +8 mesh 산물이 14.2 wt%로 또한 알칼리망간전지는 36.0 %로 -8 mesh 산물들에 비하여 월등히 높으므로 +8 mesh 산물을 대상으로 자력선별을 행하면 철 성분과 기타 성분을 분리할 수 있을 것으로 사료된다.

Table 2. Size distribution of crushed spent manganese battery and alkaline manganese battery

Screen size Mesh	manganese battery						alkaline manganese battery					
	10 φ		15 φ		20 φ		10 φ		15 φ		20 φ	
	g	%	g	%	g	%	g	%	g	%	g	%
+8	237.8	32.2	295.5	40.6	377.8	49.5	207.9	27.2	289.7	40.0	305.2	41.8
8/14	40.6	5.7	32.1	4.4	32.2	4.3	62.0	8.1	56.2	7.8	43.4	6.0
14/20	106.8	14.7	86.5	11.9	82.0	10.7	174.4	22.9	149.7	20.6	127.4	17.5
20/28	48.6	6.7	41.2	5.7	36.3	4.8	76.0	10.0	58.3	8.0	52.4	7.2
28/35	32.8	4.5	27.8	3.8	24.6	3.2	44.4	5.8	31.7	4.4	31.6	4.3
35/48	75.4	10.4	64.7	8.9	56.8	7.4	87.4	11.5	60.6	8.4	67.4	9.3
48/65	47.0	6.4	42.5	5.8	35.9	4.7	43.4	5.7	29.3	4.0	37.7	5.2
-65	141.0	19.4	137.6	18.9	117.0	15.4	67.3	8.8	49.7	6.8	62.8	8.6
total	725.9	100.0	727.9	100.0	762.7	100.0	762.7	100.0	725.2	100.0	727.8	100.0

3-2. 자력선별

자력선별기를 이용하여 철성분 및 비철금속성분을 분리하기 위하여 파, 분쇄 시료를 +8, -8/16, -16/30, -30/50 및 -50 mesh 입단으로 분리한 후, 자력선별 결과를 Table 3에 나타내었다. Table 3에서 보면, 자성체로 분리된 시료 중 86~95%정도가 +8 mesh 인 조립산물이므로 대부분이 외장 케이스인 이들 조립산물만을 자력 선별하는 것이 경제적인을 알 수 있다. 비자성 성분은 주로 아연과 망간으로 이루어져 있으며 특히 망간전지의 경우에는 아연이 판재형태이므로 +8 mesh의 조립산물 중 비자성체에 많은 양의 아연이 포함되어 있음을 알 수 있다.

폐망간전지의 경우, -8 mesh 분쇄산물은 대부분이 비자성체로 분리되었으며 자성체는 전체의 5% 정도이므로 +8 mesh 입자만을 자력 선별하는 것이 타당함을 알 수 있다. 폐망간전지 1ton을 분쇄하고 +8 mesh 산물만을 자력선별하면 Fe함량이 94%인 자성체를 214kg을 얻을 수 있으며 이때 불순물로 존재하는 아연과 망간의 양은 각각 0.92 wt%, 0.64 wt%에 불과함을 알 수 있다. 폐알칼리망간전지는 파, 분쇄시 스크린의 공경 직경을 φ 10mm로 사용하여야 외장 케이스와 내부 분말이 서로 단체분리될 수 있었으며 폐알칼리 망간전지 1 ton을 분쇄하고 이 분쇄산물을 8 mesh 스크린으로 분리한 뒤 +8 mesh 산물만을 자력선별하면 Fe 함량이 87%인 자성체를 235kg 얻을 수 있을 것으로 사료된다.

Table 3 Results of magnetic separation on the crushed waste battery particles

	mesh	Magnetic component		Non-magnetic component		Magnetic component			Non-magnetic component		
		g	wt%	g	wt%	Fe(%)	Zn(%)	Mn(%)	Fe(%)	Zn(%)	Mn(%)
Manganese Battery	+8	2969	95	3307	30.7	95	0.92	0.64	0.17	83	2.7
	-8/16	94	3	1028	9.5	73	4.4	2.0	0.80	22	20.0
	-16/30	22	0.7	1521	14.2	55	5.2	5.3	0.88	22	24.0
	-30/50	20	0.7	1429	13.3	35	6.7	6.1	0.85	15	18.0
	-50	31	0.9	3464	32.2	40	6.6	4.3	1.23	23	25.0
Alkaline Manganese Battery	+8	3442	86	1312	12.5	88	1.3	0.5	1.50	32.3	18.0
	-8/16	222	5	1654	15.7	89	0.54	1.1	0.42	25	24.0
	-16/30	128	3	2716	26	80	1.3	1.6	0.32	21	31.0
	-30/50	111	2	2252	21.4	44	5	8.5	0.38	28	36.0
	-50	192	4	2596	24.6	31	6.3	14.0	0.52	24	39.0

4. 결론

- 1) 폐망간전지의 파쇄 결과, 분쇄기 하부 스크린의 크기에 관계없이 단체분리가 잘 일어났으나, 폐알칼리 망간전지의 경우에는 분쇄기 하부 스크린의 크기가 ϕ 20mm에서는 건전지 case의 일부가 파쇄되지 않은 채로 남아 있어 ϕ 10mm 스크린을 사용해야 효율적인 단체분리가 일어남을 알 수 있었다.
- 2) 폐망간전지를 자력선별한 결과, -8 mesh 분쇄산물은 대부분이 비자성체로 분리되었으며 자성체는 -8 mesh 분쇄산물 전체의 5% 정도이므로 +8 mesh 입자만을 자력 선별하는 것이 타당함을 알 수 있었다. 폐망간전지 1ton을 분쇄하고 분쇄산물 중 +8 mesh 산물만을 자력선별하면 Fe함량이 94%인 자성체를 214 kg을 얻을 수 있다.
- 3) 폐알칼리 망간전지는 파, 분쇄시 파쇄기내 스크린의 공경이 ϕ 10mm인 것을 사용해야 하며 이 분쇄산물을 8 mesh로 입도분리하고 +8 mesh 산물만을 자력선별하면 Fe 함량이 87%인 자성체를 폐알칼리 망간전지 1ton 처리시에 235kg 얻을 수 있다.
- 4) 폐망간전지 및 폐알칼리 망간전지를 본 물리적 공정으로 처리하면 전체 폐전지 물량의 21.4~23.5%를 차지하는 자성체를 분리, 제거할 수 있으므로 망간 및 아연이 농축된 분쇄산물만을 침출 공정에 투입할 수 있다.

주요어 : 망간전지, 알칼리 망간 전지, 물리적 처리, 선별, 파쇄, 분쇄, 재활용

- 1) 한국지질자원연구원