

# 폐망간전지 침출액으로부터 아연의 전해채취

(Electrowinning of Zn from leaching solution of spent carbon-zinc battery)

손현태<sup>1)</sup>, 안종관<sup>2)</sup>, 손정수<sup>2)</sup>, 박경호<sup>2)</sup>, 박인용<sup>1)</sup>

1) 한밭대학교 재료공학과, 2) 한국지질자원연구원 자원활용연구부

## 1. 서론

우리 나라에서 연간 10,000톤 이상 발생하고 있는 폐전지 중에서 약 60 %를 차지하고 있는 망간전지를 자원화하기 위하여 국내외적으로 물리적 처리공정 및 화학적 처리공정 개발을 위한 연구가 활발히 진행 중에 있다. 본 연구팀에서도 폐전지를 파쇄한 뒤 자력선별을 행하여 망간과 아연화합물로 이루어진 비자성체를 농축시키는 공정을 개발하였으며 분리된 비자성체를 대상으로 산 및 알칼리침출에 대한 기초연구를 수행하였다. 폐전지의 자원화가 경쟁력을 갖기 위해서는 회수되는 산물이 고부가가치 제품이어야 하는데 이를 충족시키는 산물 중의 하나가 고순도 아연분말로서 유기화학반응에서의 환원제, 방청도료, 염색가공, 용액 중에서 금, 은의 분리 및 아연도금 등에 사용되고 있다.

한편 아연광석으로부터 아연을 회수하는 습식공정에서는 황산침출용액으로부터 전해채취에 의한 방법이 개발되어 있으며 철 및 망간 또는 납 등이 혼재된 광석이나 아연함유 폐기물로부터 아연을 자원화하는 공정으로 알칼리 침출용액으로부터 아연의 전해채취공정이 사용되고 있다.

따라서 본 연구에서는 폐망간전지 침출용액으로부터 고순도 아연분말을 제조하기 위한 기초연구로서 앞서 언급한 산 및 알칼리 침출실험의 결과를 바탕으로 NaOH 용액 및 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 용액 내 아연의 전해채취에 대한 연구를 수행하였다. 아연의 전해채취 시 전류효율과 석출된 아연의 형상에 미치는 영향을 조사하기 위하여 전류밀도, 아연의 농도, 온도 및 전극재질 등의 조건을 변화시키면서 실험을 수행하였다.

## 2. 실험방법

알칼리용액에서의 아연전해채취 실험은 망간전지의 NaOH 침출실험 결과를 토대로 모의 용액을 제조하여 실험하였다. 용액 중의 아연농도는 40 g/l 가 되도록 ZnO를 NaOH에 용해하였으며 이때 NaOH의 농도는 8M(320g/l)를 기준으로 삼았다. 양극판은 백금, 음극판은 스테인레스틸을 사용하였으며 전극면적은 4cm<sup>2</sup>를 기준으로 하였고 전극간격은 5 cm를 유지하였다. 전해액의 전체부피는 400 cc로 하였으며 전류밀도 변화는 0.05 A/cm<sup>2</sup>에서 0.4 A/cm<sup>2</sup>까지 변화시켰으며 전해채취 실험은 60분까지를 기준으로 하였다. 전해채취 후 석출된 아연은 산화되는 것을 방지하기 위하여 메탄올로 완전히 세척한 후 오븐에서 24시간 건조시킨 다음 무게를 측정하였으며 이로부터 이론적인 석출량과 비교하여 전류효율을 계산하였다. 황산용액에서의 아연전해채취 실험 역시 알칼리용액에서의 경우와 유사하게 하였으며 아연농도는 ZnSO<sub>4</sub>를 황산에 용해하여 100 g/l 가 되도록 하였으며 황산농도는 0.5 M을 기준으로 실험하였다. 환원전류를 일정하게 공급하는 galvanostatic 실험에 사용된 기기는 HP사의 제품을 사용하였고 아연의 전해채취시 수소발생에 대한 영향과 석출된 아연의 형상에 대한 영향을 조사하기 위하여 전극을 Al판과 Mg판을 사용하여 전해채취 실험을 행하였으며 석출된 아연은 XRD와 입도분석기를 사용하여 생성물의 조성과 입도를 측정하였다.

### 3. 실험결과

그림 1은 아연이 40 g/l 존재하는 알칼리 용액 내에서 전류밀도를 0.05 A/cm<sup>2</sup>에서 0.4 A/cm<sup>2</sup>로 변화시키면서 1시간 전해채취를 행하였을 때 아연의 전해채취가 진행됨에 따른 전체 cell voltage의 변화를 나타낸 정전류(galvanostatic) 실험결과이다. 그림에서 보는 바와 같이 전류밀도가 증가함에 따라 cell voltage가 증가함을 알 수 있었으며 전류효율은 전류밀도가 증가함에 따라 감소하였다. 전류밀도를 0.4 A/cm<sup>2</sup>로 가하였을 때 반응초기에 cell voltage가 높게 나타나는데 이는 음극을 스테인레스로 사용하는 경우 수소발생에 의한 것으로 반응이 진행되면서 아연이 음극에 전착하기 시작하게 되면 수소발생이 억제되어 전체 과전압이 낮게 나타남을 알 수 있다. 0.05 A/cm<sup>2</sup>에서 0.1 A/cm<sup>2</sup>의 전류밀도를 가하는 경우에는 석출된 아연양이 0.32 g, 0.52 g으로 이론적 석출양인 0.25, 0.49 g보다 많게 나타났는데 이는 석출되는 아연의 일부가 수산화물이나 산화물로 변화되었기 때문으로 생각된다. 이를 확인하기 위하여 24시간 오븐에서 건조시킨 석출물을 XRD로 분석한 결과 아연과 산화아연으로 구성되어 있음을 확인하였다. 다음 그림 2와 3은 각각 전류밀도 0.05 A/cm<sup>2</sup>, 0.4 A/cm<sup>2</sup>에서 석출된 아연을 나타낸 것으로 그림 2에서는 흰색 분말이 육안으로도 관찰됨을 알 수 있으며 그림 3에서 보는 바와 같이 알칼리용액에서의 아연 전해채취시 음극판에 분말상으로 전착됨을 확인할 수 있었다. 그림 4는 아연이 100 g/l 존재하는 황산 용액 내에서 전류밀도를 0.025 A/cm<sup>2</sup>에서 0.2 A/cm<sup>2</sup>로 변화시키면서 1시간 전해채취를 행하였을 때 시간에 따른 전체 cell voltage의 변화를 나타낸 정전류(galvanostatic) 실험결과이다. 이 경우에는 전류효율이 알칼리 용액에서의 경우에 비하여 낮게 나타났는데 이는 음극을 Mg 판으로 한 경우에 비하여 스테인레스를 사용하는 경우 수소발생이 많아지기 때문이다.

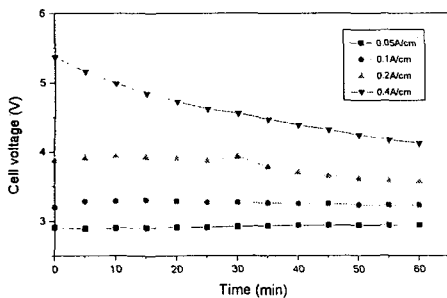


Fig. 1 Effect of current density on cell voltage in NaOH solution.



Fig. 2 Zinc powder and zinc oxide deposited on cathode. (0.05 A/cm<sup>2</sup> in NaOH solution)



Fig. 3 Zn powder by electrowinning in NaOH solution(0.4 A/cm<sup>2</sup>)

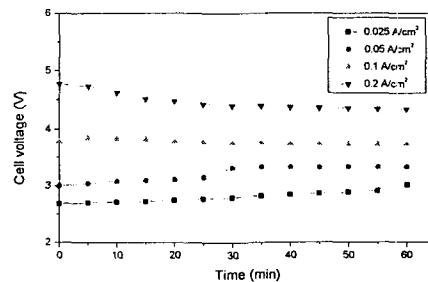


Fig. 4 Effect of current density on cell voltage in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution.