

금속표면처리
Journal of the Metal Finishing Society of Korea
Vol. 9, No. 1, March, 1986

연구논문

전해아연의 Anode Slime과 건전지의 폐기물로부터 금속망간의 회수

尹 秉 河 · 金 大 龍

경북대학교 금속공학과

Refining of Manganese from Anode Slime of Electrolytic Zinc and Waste Dry Cell

Byung-Ha Yoon, Dai-Ryong Kim

Department of Metallurgical Engineering,
College of Engineering,
Kyung-Pook National University,
Daegu 635, Korea

Abstract

Manganese in the Anode slime and the paste-positive material of waste-dry cell was recovered by leaching with the hydrochloric acid solution.

The impurities (Zn, Fe, Pb), co-leached with manganese, were removed from the leached solution prior to electrolysis by hydrometallurgical techniques such as the neutralization with ammonium hydroxide and the cementation on manganese powder.

The electrodeposition of manganese from the purified chloride solution with sodium selenate was performed. Cathode current efficiency was found to be affected significantly by the concentration of sodium selenate and ammonium chloride salt, bath temperature, current density, and PH.

The current efficiency of about 88.7% was obtained by electrolysis manganese chloride solution with sodium selenate (0.1/g) at 10°C.

1. 서 론

금속 망간은 철강, 건전지, 화합물 및 전해용으로 사용되고 특히 철강용으로 80% 정도가 소요되고 있다. 최근에 특수강의 개발과 건전지, 자성재료 및 요업의 생산량이 증가됨에 따라 그 수요가 계속 증가되고 있다.

최근에는 자연산의 망간광 자원이 없는 Canada와 미국은 망간이 함유된 이판암(泥板岩)과 니켈 및 코발트가 함유된 해저토(海低土)를 처리하여 유기 용매로서 망간을 추출하고 다시 황산 수용액을 사용해서 유기 용매로부터 역 추출하는 plant가 특허^{1,2)}로 보고되었다. 망간의 표준단극 전위값이

-1.18V(NHE) 이기 때문에 수용액에서 망간을 전해 석출하는 것은 한계 값이 된다. 따라서 현재 공업적인 전해제련은 황산염³⁾을 사용하고 석출전류의 효율은 60~65% 정도⁴⁾이다.

또한 석출전류의 효율을 높이기 위해서 전해액을 염화물 수용액으로 제조하여 사용한 연구^{5,6)}가 보고된 바 있다. 본 연구에서는 자연산 망간광 대신으로 국내 아연 제련소에서 배출되는 Anode Slime과 폐기물 건전지의 양극합체를 원료로 하고 염산 수용액을 침출액으로 사용하여 망간을 침출했다. 염화물의 망간 전해액을 제조하기 위해서 침출액중의 아연, 철, 납 등의 불순물을 제거하는 정액공정

(淨液工程)과 염화물 망강 전해액에 세렌산소다를 첨가할때 석출전류의 효율에 대한 조사를 했다.

2. 실험방법

2-1 시료의 분석과 정액(淨液)

Anode Slime은 일정량을 진한 염산 수용액에 용해하여 분석 시료로 사용했다. 양극합체는 폐기물의 건전지를 절단해서 금속외장(철피), 단자, 탄소봉과 미 반응의 아연을 분리하여 양극합체를 회수했다. 회수한 양극합체를 분쇄하고 일정량을 진한 염산 수용액으로 용해하여 분석 시료로 사용했다. Anode Slime과 양극합체의 성분은 다음과 같다.

성분 (%)	Anode Slime	양극합체
Mn	46	35.5
Zn	1.02	13.6
Fe	4.1	0.7
Pb	6.33	

2-2 침출과 정액공정

침출액은 진한 염산을 일정한 규정 농도로 묽혀 사용했다. 농도별 침출액을 20ml씩 취하여 일정한 온도로 가열한후 일정량의 Anode Slime과 양극합체를 넣어서 용해하고 여과한 다음 증류수로 5회 씻었다. 여액과 세척액을 모아서 일정량이 되게 하고 여액중에 망강과 불순물의 량을 분석하여 침출율을 결정했다.

정액공정은 침출액을 암모니아수로서 중화하여 불순물을 수산화 화합물의 침전으로 제거하는 방법과 암모니아수로서 중화하여 철과 납을 제거한 침출액에 금속 망강의 분말을 첨가하여 불순물을 치환침전으로 제거하는 두가지 방법을 비교 검토했다.

2-3 전해장치

전해장치는 Fig. 1과 같다. 음극실과 양극실은 각각 500ml와 250ml의 Pyrex 비카로 하고 연결 부위에 glass filter를 끼워서 제작했다. 음극판은 황

동판을 4cm로 하고 양극은 적극용의 흑연봉을 사용했다. 그리고 음극실에는 유리로 만든 교반장치를 설치하여 망강의 공급을 원활하게 했으며 전해조의 온도는 4~20℃ 범위로 했다.

온도조절은 냉동기를 작동시켜 냉각수를 순환하여 일정하게 유지하고 전석은 정전류의 전해로 하였고 전류의 효율은 정량법으로 결정했다.

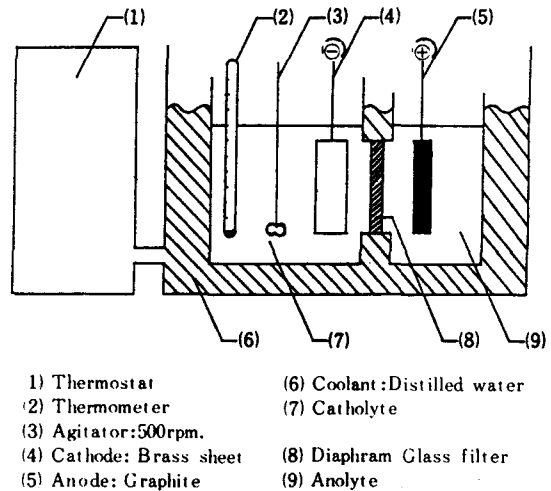


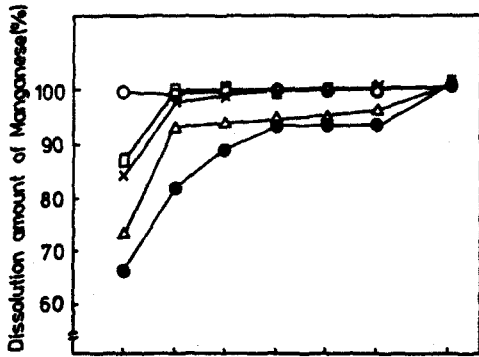
Fig. 1 Schematic diagram of electrolysis arrangement

3. 실험결과 및 고찰

3-1 염산의 농도와 온도

염산은 유독성 가스가 발생하고 부식성이 강하기 때문에 침출액으로 사용할 수 있는 최저의 농도와 온도를 조사했다. 규정농도의 염산수용액 20ml를 일정한 온도가 되게 가온한 다음 Anode Slime과 양극합체의 시료 각각 1g을 넣었다.

Anode Slime은 50℃에서 10% 염산수용액에 완전히 용해되었다. 그러나 양극합체는 완전히 용해가 되지 않았다. 이것은 Anode Slime중의 망강은 MnO₂로 존재하고 양극합체중의 망강은 MnO₂와 Mn₂O₄가 혼합된 상태로 존재하기 때문이라 생각된다.



2. Relationship between dissolution amount of manganese and hydrochloric acid concentration.
(○ : 35℃, △ : 50℃, □ : 70℃, X : 80℃, ◇ : 100℃)

Fig. 2는 양극합제 중의 망강을 완전히 용해하기 위한 염산의 농도와 온도를 조사한 결과이다. 10% 염산을 사용한 경우에는 염산수용액의 온도에 관계없이 완전히 용해되었다. 그러나 염산의 농도가 30%에서는 수용액의 온도를 50℃와 70℃로 하였을 때 망강의 용해량은 90%이었고 70℃ 이상 고온에서는 10% 염산 농도에서도 완전히 용해되었다.

Fig. 3은 염산의 온도를 10%와 20%로 택하여 각각의 량을 20ml, 온도를 90℃로 했을 때 처리할 수 있는 시료의 량을 나타낸 것이다. 염산의 농도가 10%와 20%일 때 각각의 처리량은 2g과 4g 이었다.

3-2 침출액의 정제

시료 4g을 20% 염산수용액 20ml에 용해하고 여과한 다음 증류수로써 5회 세척했다. 여과액과 세척액을 합하여 침출액으로 하고 정제의 시료로 사용했다.

침출액에 암모니아수를 가해서 pH를 산성에서 8.0까지 조절하여 불순물들을 수산화화합물의 침전으로 제거하고 pH에 따른 침출액중의 불순물의 량을 분석한 결과는 Fig. 4와 같다. 침출액 중의 침과 남은 pH가 5.0이전에 완전히 제거되고 아연

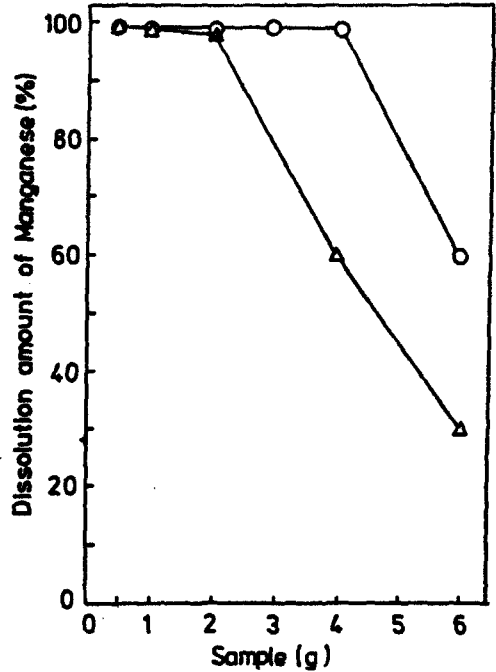


Fig. 3 Relationship between the amount of the sample and the hydrochloric acid concentration at 90℃ (○ : 20%, △ : 10%)

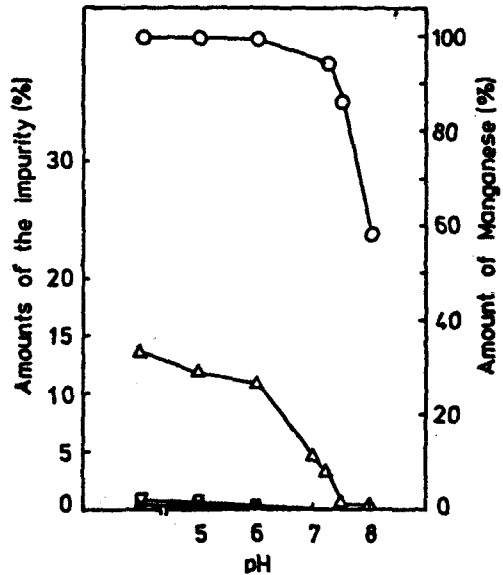


Fig. 4 Variations of the impurities and manganese in the leaching on change of pH (○ : Mn, △ : Zn, □ : Fe, X : Pb)

은 pH가 7.0과 8.0에서 각각 5%와 1%이었다. 이 량은 수산화화합물의 용해도 적으로부터 계산한 량과 거의 일치하고 있다. pH가 7.5에서 침출액 중에 망강의 함량이 96%로 떨어지는 것은 망강이 수산화 화합물로 침전되는 것으로 생각된다. 따라서 pH는 7.5 이상 조절이 불가능하다. 망강의 전해액 중에는 아연의 불순물이 0.05% 이하가 되어야 하므로 중화 처리만으로는 전해액 제조가 불가능했다.

Fig. 5, 6은 침출액 중에 금속 망강의 분말을 첨가하여 아연을 치환 침전처리한 결과이다. Fig. 5는 망강 침출액의 pH를 7.0으로 조절하고 침출액 중의 아연량과 망강 분말의 비를 각각 0.3, 0.5, 1.0비율로 첨가하여 2시간 동안 교반했을때 교반

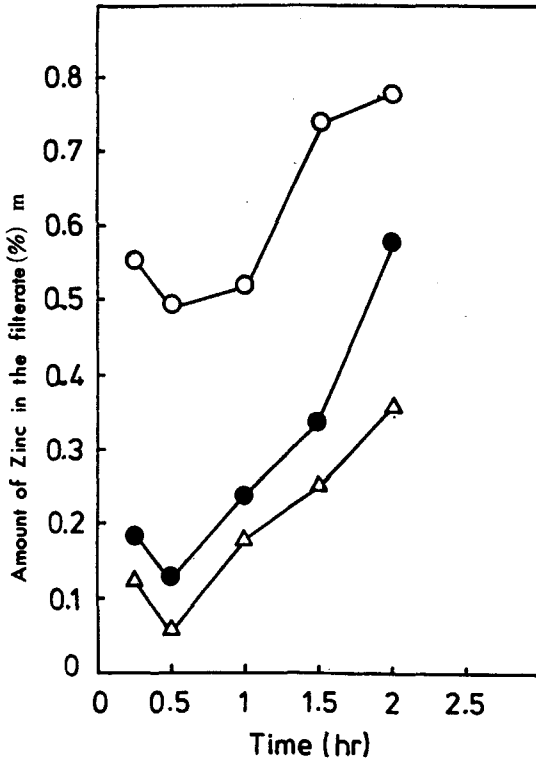


Fig. 5 Effect of agitation time on zinc concentration in the leaching solution (○: Mn additive (0.03g), △: Mn additive (0.05g) ●: Mn additive (0.1g))

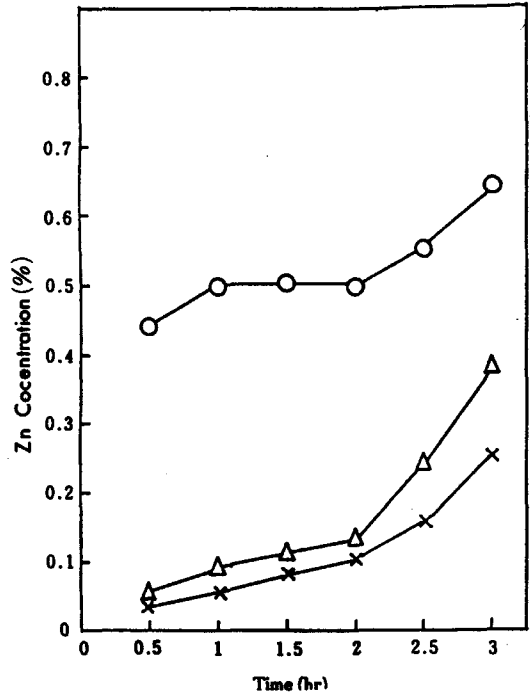


Fig. 6 Relationship between amount of Zinc in the leaching solution and retention time (○: Mn additive (0.03g), △: Mn additive (0.05g) X: Mn additive (0.1g)).

시간에 따른 침출액 중의 아연량을 나타낸 것이다. 교반시간을 30분으로 했을때 아연의 량이 0.05%이었다.

Fig. 6은 교반시간을 30분으로 일정하게 하고 방치시간에 따라 침출액 중에 아연량의 변화를 조사한 결과이다. 방치시간이 길어지면 오히려 아연의 량이 증가되고 있다. 이 현상은 치환 침전된 아연이 재 용해가 일어나는 것으로 생각된다. 따라서 치환침전은 망강 분말을 첨가하여 30분간 교반 후 즉시 여과했다.

4. 전해조건

망강 전해액의 조건과 조성은 Table 1과 같다.

Table 1. Composition and condition of electrolytic solution.

Mn : 50 g / l
C. D : 30mA/cm ²
NH ₄ CL : 1 mole / l
PH : 7.0
Electrolysis-time : 1 hr
Bath Temperature : 15°C

4 - 1 세렌산소다의 영향

황산염 망강 전해액에 세렌산을 첨가하면 세렌산은 욕의 전도도를 높이고 수소 방전을 방해하기 때문에 석출 전류의 효율이 향상된다는 연구보고¹⁾가 있다. 본 실험에서는 음극실에 세렌산소다를 일정량씩 첨가하여 Table 1의 전해조건으로 전해했다. 석출 전류의 효율은 Fig. 7과 같다. 세렌산소다의 첨가량이 0.02에서 0.1 g/l까지는 84.5에서 88.7%로 증가되었고 0.1g/l 이상에서는 거의 변화가 없다.

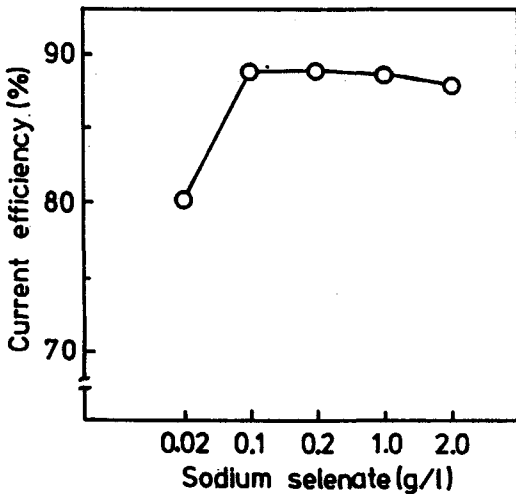


Fig. 7 Effect of sodium selenate concentration in the bath on current efficiency.

倉知三夫²⁾ 등은 황산염 전해액에 황화물 또는 세렌산을 첨가하면 첨가제의 첨가량에 따라 석출 망

강의 구조가 γ -형과 α -형의 망강이 석출된다는 보고를 하였고, 西原清康¹⁰⁾에 의하면 γ -형 망강은 수소 과전압이 낮고 석출 과전압이 높으며 α -형 망강은 γ -형과 반대인 전기화학적 성질을 가진다는 보고를 했다. 본 실험결과에서 세렌산소다의 첨가량이 0.02g/l와 0.1g/l의 경우에는 γ -형과 α -형 망강의 두 종류가 혼석되기 때문에 석출 전류의 효율이 84.5%이고 0.1g/l 이상에서는 α -형 망강만이 석출되며 효율이 88.7%로 증가된 것으로 생각된다.

4 - 2 전해온도

석출 전류의 효율에 미치는 전해욕의 온도는 Fig. 8과 같다. 욕의 온도가 4°C에서 10°C까지는 효율이 84.5에서 88.6%로 증가되었고 10°C 이상에서는 석출된 망강이 자기부식(自己腐蝕)으로 인하여 저하되고 10°C 이하에서는 자기부식은 다소 감소되지만 전해액의 비 전도도가 떨어지기 때문에 효율이 저하되는 것으로 생각된다.

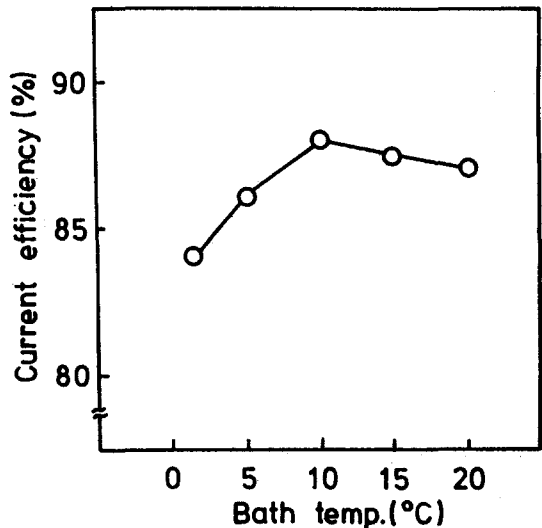


Fig. 8 Effect of the bath temperature on current efficiency.

4 - 3 pH의 영향

전해액의 pH와 석출 전류의 효율과의 관계는 Fig. 9와 같다.

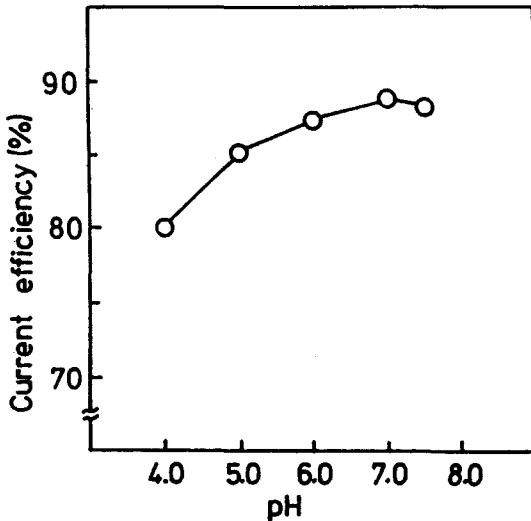


Fig. 9 Effect of pH on current efficiency.

욕의 pH가 산성에서 7.0까지 변화됨에 따라 효율이 향상되었으며 7.0에서는 88.7%이었다. 산성에서는 석출 망강의 자기부식으로 인하여 효율이 감소된 것으로 생각된다. 욕의 pH가 7.0에서는 석출망강이 약간의 자기부식이 일어나서 음극표면의 pH가 달라질 것으로 생각이 되었으나 암모늄 이온의 완충작용으로 pH의 변화는 없었다.

4 - 4 염화암모늄의 농도

예비 실험에서 전해액에 염화암모늄만을 첨가하여 전해를 한 결과 수소가스의 발생이 많고 효율이 매우 낮았다. 망강의 전해액에 첨가제를 첨가하지 않으면 γ 형 망강이 석출된다는 보고¹¹⁾와 일치했다. 그래서 음극실에 세켄산소다를 0.1g/l 첨가하고 염화암모늄의 첨가량을 달리 하였을때 석출 전류의 효율은 Fig. 10과 같다.

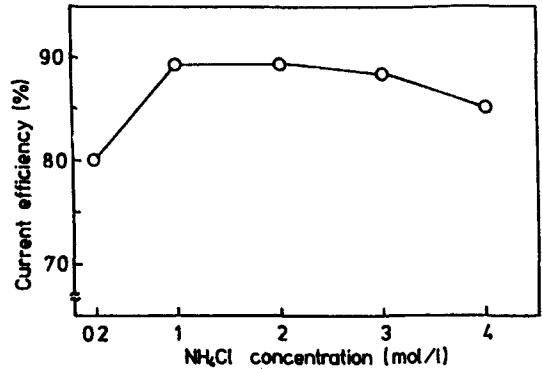


Fig. 10 Effect of ammonium chloride concentration on current efficiency.

염화암모늄의 농도가 0.2mol/l에서 2 mol/l로 증가됨에 따라 효율이 80.2%에서 88.7%로 향상되었다. 1 mol/l와 2 mol/l에서는 변화가 없다. 2 mol/l이상에서는 효율이 저하되는 현상을 나타내었다. 염화암모늄의 농도가 1mol/l와 2 mole/l 범위에서는 암모늄 이온이 음극 부근에서 완충 작용을 함과 동시에 불안정한 망강 이온과의 아민착체를 형성하는데 적당한 농도가 됨을 알 수 있다. 그 이상의 농도에서는 아민착체의 농도가 증가되어 망강의 석출 과전압을 높이기 때문에 효율이 떨어지는 것으로 생각된다.

4 - 5 음극의 전류밀도

음극의 전류밀도와 석출 전류의 효율과의 관계는 Fig. 11에 나타내었다. 음극의 전류밀도가 10mA/cm²에서 30mA/cm²까지는 효율이 78%에서 88.7%로 증가되었고 그 이상에서는 거의 변화가 없다.

倉知三夫¹¹⁾ 등은 저 전류 밀도에서는 γ 형 망강이 석출된다는 보고를 했다. 본 실험 결과 전류밀도가 10mA/cm²에서 20mA/cm²까지 효율이 급격이 증가된 것은 석출 망강의 구조가 γ 형에서 α -형으로 전환되는 전류밀도인 것으로 생각된다. 30mA/cm² 이상에서는 완전히 α -형 망강이 석출되고, 전류밀도를 높이면 욕의 전압이 상승하게 되어 수소발생이

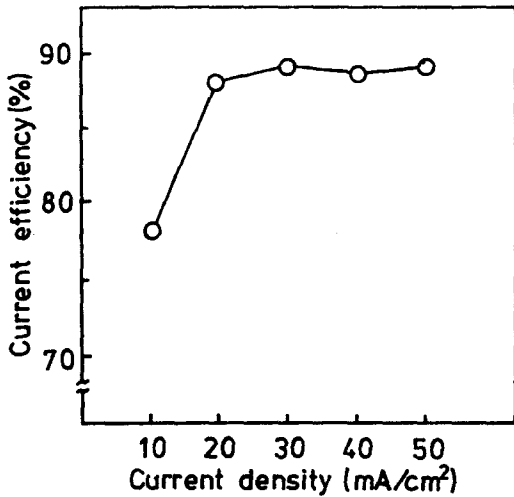


Fig. 11 Effect of current density on current efficiency.

일어나기 때문에 효율이 다소 떨어지는 것으로 생각된다.

5. 결 론

• Anode Slime과 폐기물 건전지의 양극합체에서 망강을 회수하고, 염화물 전해액 제조를 위한 정액 조건과 첨가제로서 세켄산소다를 전해액에 첨가하여 전해 조건을 검토했다.

- (1) Anode Slime과 양극합체 중의 망강을 회수하기 위한 염산의 최저 농도와 온도는 각각 10%와 70% 이상 이었다.
- (2) 침출액을 암모니아수로서 pH 7.0으로 중화 처리했을때 정액중에 아연의 함량은 1%이었던

고, 침출액중의 아연량과 망강 분말의 첨가량의 비율 1 : 1로 하여 30분간 치환침전 처리했을때 정액중에 아연의 함량을 0.05%이었다.

- (3) 침출액중에 아연의 함량을 0.05%로 정액하여 염화물 전해액을 조제하고 첨가제로서 세켄산소다 0.1g/l를 첨가하여 전류밀도 30 A/cm²와 욕의 온도를 10℃로 했을때 석출전류의 효율은 황산염 전해액을 사용한 경우보다 20% 높은 88.7%이었고, 순도는 99.7%이었다.

6. 참고 문헌

- 1) D. K. Bell : Can patent, 814, 412(1969)
- 2) G. M. Ritcey and A. W. Ashbroook, U. S. patent 3, 399, 055.
- 3) 落合幸民 : 電気化学 および工業物理化学, 17, 137 (1949).
- 4) M. A. Qazi, J. Leja; Electro chem. soc. 94, 108(1948).
- 5) J. H. Jacops, P. E. Church ward; J. Electro chem. SOC. 94, 108(1948)
- 6) D. Schlain, J. D. Prater; ibid, 94, 58(1948)
- 7) N. Dhanan Jayan; ibid; 117, 1006(1970)
- 8) A. Joga Roo, Y. D. Prasada Rad, and R. Vedaraman; Electro chem. Tech. 4, 11(1966)
- 9) 倉知三夫, 工藤趨夫, 宮地一明 : 電気化学 および工業物理化学, 39, 319(1971)
- 10) 西原清康 : 水曜会誌, 16, 346(1968).

본 연구는 학술진흥재단 연구비 지원으로 수행하게 되어 감사를 드립니다.