J. of Korean Inst. of Resources Recycling,
Vol. 3, No. 1, 1994, 32-37

≫ 研究論文 ≪

단추형 폐수은 전지로부터 수은 분리에 관한 연구

손정수 · 朴庚鎬
한국자원연구소 광물활용연구부

A Study on the Separation of Mercury from Spent Mercury Batteries

Jeong-Soo Sohn and Kyung-Ho Park
Korea Institute of Geology, Mining & Materials, Minerals Utilization Division

요 약

폐전지로부터 중금속 및 유가금속을 효과적으로 분리, 회수하기 위한 물리적, 화학적 처리기술을 개발함으로써 환경오염문제를 극소화하고 폐자원을 재활용하여 자원의 지속적인 확보와 공급에 기여하고자 이에 대한 기초연구로서 폐수은 전지의 수은제거를 위한 증류실험을 행하였다. 감압 증류실험시 폐전지내 수은은 노 내부온도 150℃에서 증발되기 시작하여 이를 폐전지로부터 분리, 회수할 수 있었으며 400℃ 이상에서는 유기물의 열분해가 진행되어 전지내 개스킷 등이 제거되었다. 폐전지의 증류시 내부압력, 반응온도 및 반응시간 등을 변화시키면서 그 영향을 조사하였으며 내부압력 20 torr, 250℃에서 8시간 이상 증류실험한 결과 용출액의 수은 함량이 5 ppb 이하로 환경기준을 만족시켰고 폐전지내 수은의 99.9%를 회수할 수 있었다. 또한 전지의 사전 폐쇄없이 온도 증가속도를 15℃/min 이상으로 가열하는 경우 내부 압력의 급격한 증가로 인하여 전지의 파열이 발생하였다.

ABSTRACT

Mercury in spent button type batteries can be separated and recovered with vacuum distillation method. It was found that mercury in the battery began to distill at 150℃ and organic substances like a packing material was decomposed at 300℃. More than 99.9% of mercury contained in the battery was distiled and separated at about 250℃ and 20 torr with 8 hours' reaction time. The dissolution tests of the residue after distillation showed that mercury concentration in the solution were lower than 5 ppb and this values satisfied the environmental condition. Also as the furnace heating rate was above 15℃/min, it was found that the spent battery was destroyed because of increased pressure in the battery inside.

1. 서 론

생활수준의 향상에 따른 전자제품 등의 광범위한 사용으로 인하여 전지의 수요량도 급격히 증가하고 있으며 1991년의 경우 그 수요량은 약 12,500 톤 (납축전지 제외)에 이르고 있다[1]. 전지에는 1차 전지로 망간전지, 알칼리전지, 수은전지, 산화은전지 및 리튬전지 등이 있으며 2차 전지로 납축전지와 니켈-카드뮴 전지가 있다. 사용량이 가장 많은 망간전지의 경우 현재 무수은 전지가 개발, 시판되고 있어 환경오염 대상에서 제외되었으나 기타 전지의 경우 인체에 유해한 수은, 납 그리고 카드뮴 등의 중금속이 함유되어 있으므로 이들을 일반 매립할 경우 수질 및 토양오염 등의 심각한 환경문제를 유발하게 된다. 또한 전지 구성성분으로 아연, 리튬, 망간 그리고 은 등의 유가금속이 전지내에 다량 함유되어 있으므로 이를 단순매립하지 않고 폐전지로부터 유가금속을 회수한다면 이들 금속의 대부분을 수입에 의존하고 있는 우리의 실정에 비추어 볼 때 자원의 지속적인 확보는 물론 막대한 외화 절감효과를 기대할 수 있다. 이러한 관점에서 폐전지로부터 중금속 및 유가금속의 회수는 환경적인 측면과 자원 재활용의 측면을 동시에 만족시킬 수 있는 효과적인 방법이다[2-6].

우리의 경우는 1988년 3월 수은함유 폐건전지 회수 및 처리에 관한 고시를 마련함으로써 폐전지 문제에 실질적으로 대처하기 시작했다고 할 수 있다. 또한 국내 폐전지의 수거체계가 본격화된 것은 1991년 이후이며

91년도에는 약 41 kg정도가 수거되었고 92년도에는 약 250톤이 수거되어 회수율이 급격히 증가하고 있다[1]. 그러나 아직까지 폐전지의 수거율은 약 1%에 불과하고 수거율 향상을 위한 제도적 장치의 확립이 시급한 실정이며 또 이렇게 회수된 폐전지도 그 처리방법이 없어 단순 보관하고 있는 실정이다. 현재 납축전지 및 니켈-카드뮴 폐전지의 처리는 국내에서도 상용화되어 있으나 수은전지, 산화은전지, 알칼리전지 및 망간전지 등 함수은 폐전지의 국내 재활용기술은 거의 전무한 실정으로 일부 실험실에서 단편적으로 행한 연구 결과만이 있을 뿐 이다[7-9]. 한편 외국의 경우 망간 및 알칼리전지로부터 수은의 제거와 수은전지, 형광등 등의 함수은 물질의 처리가 상용화되어 스웨덴, 미국, 일본 등지에서 가동중에 있다[10-12].

따라서 본 연구에서는 함수은 폐기물의 처리를 위한 국내기술개발의 기본연구로서 감압증류장치를 이용한 건식처리법을 폐수은전지에 적용, 실험조건에 따른 수은증기의 거동특성 조사 및 처리후 잔사내의 수은잔류량 분석 등의 기초실험을 수행하였다.

2. 실험방법

2.1. 재료

수은증류 실험시 실험조건의 일관성을 유지하기 위하여 일본 도시바 사의 NR44 수은전지만을 선택, 사용하였으며 각 전지별로 잔류전압이 일정치 않아 12시간 정도 완전 방전시킨 뒤 사용하였다. 전지의 규격은 직경 11.6 mm, 높이 5.2 mm, 중량 약 2.44 g으로 방전시 산화수은의 반응으로 액체 수은이 생성되며 총 수은양은 전체 중량의 약 30%정도를 차지하고 있다.

2.2. 실험장치 및 방법

본 연구에서는 수은의 분리회수를 위한 증류법의 상용화에 앞서 감압증류장치내에서 수은의 거동 특성 및 최적 증류 온도 그리고 최적 반응시간 등을 얻기 위한 기초 실험을 행하였으며 그 실험장치를 Fig. 1에 나타내었다. 폐수은전지의 가열시 내부압의 증가로 인하여 폭발하는 것을 방지하기 위하여 전지내부가 외부에 노출되도록 전지일부를 개폐시킨 뒤 실험을 행하였다. 수은전지 2개를 석영관 중앙에 넣고 진공펌프를 작동시켜 내부 압력이 20 torr가 되도록 감압하였다. 이때 수은을 증류시키기 위하여 전기로의 온도를 분당 2℃ 씩 증가시켜 반응온도에 도달하도록 하였으며 열전대를 사용하여 석영관 내부 전지부근의 온도를 제어하였다. 온도증가에 따라 증발된 수은은 U자형 응축관 및 콘덴서에서 응축되도록 하였으며 응축관을 통과한 배가스는 활성탄을 통과하도록 하여 배가스 중의 수은을 흡착, 제거하였다. 사용된 활성탄은 미국 Barnebey & Sutcliffe사의 Type CB-1로 수은증기 흡착용으로 제조된 것이며 흡착력은 6~8 wt%이다.

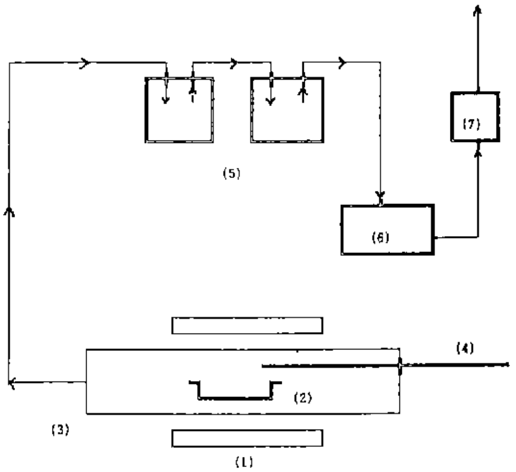

Fig. 1. Schematic diagram of recovery system for mercury from used battery.
(1) Electric vacuum furnace (2) Boat for sample (3) Quartz tube (4) Thermocouple (5) Cooling trap (6) Vacuum pump (7) Carbon filter

실험은 우선 감압상태에서 반응계의 부피를 일정하게 유지하며 온도를 증가시켜 이때 발생되는 물질로 인한 석영관 내부의 온도변화 및 압력변화를 조사하였으며 진공펌프를 계속 작동시켜 노 내부압력을 20 torr로 유지하고 실험을 행하여 반응시간 및 반응온도 변화에 따른 잔류 수은량 및 용출액의 수은농도에 대하여 조사하였다. 또한 폐수은전지의 대량처리시 전지의 파쇄작업을 거치지 않고 그대로 증류하는 경우 온도증가에 따른 내부압력증가로 인한 전지파열여부를 조사하기 위하여 승온속도를 변화시키면서 실험을 행하였다.

2.3. 수은분석

폐전지의 증류실험 후 폐전지 잔사내의 잔류수은양을 조사하기 위하여 폐기물 공정시험방법에 준하여 시료의 전처리를 행하였으며[13] 이렇게 전처리한 용액중의 수은분석은 원자흡광분석기에 환원기화장치를 연결하여 환원기화법으로 행하였다. 실험에 사용된 수은전지(NR 44)의 총무게는 2.44 g이었고 분석자료에 얻어지는 수은양은 100 ml내에 존재하는 수은이므로 분석농도에 용액부피를

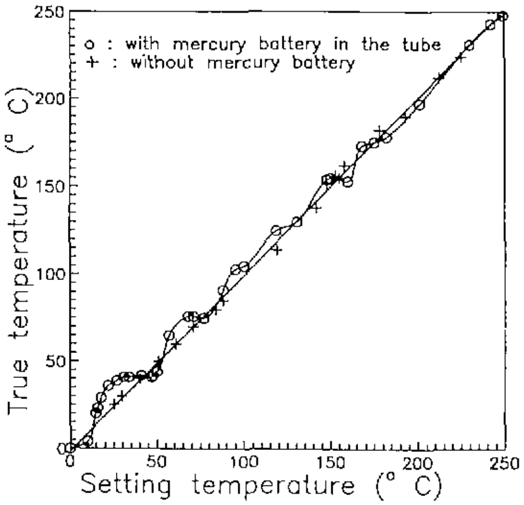

Fig. 2. Variation of real temperature in the tube with and without mercury battery. (heating rate: 2 ℃/min)

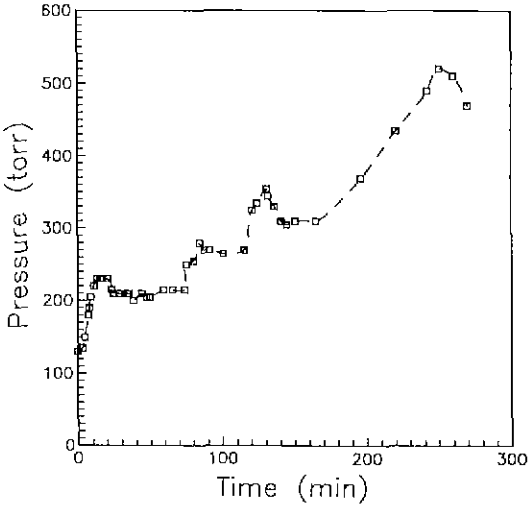

Fig. 3. Variation of pressure in the tube. (heating rate: 2℃/min)

곱하여 잔사내의 잔류수은양을 계산하였다.

또한 폐전지의 증류실험 후 폐전지 잔사를 일반매립할 경우 잔류 수은의 유출 가능성을 조사하기 위하여 폐기물 공정시험방법 중 시료의 조제방법 및 용출시험방법에 준하여 용출시험을 행하였다.

3. 결과 및 검토

3.1. 가열시 노 내부의 온도 및 압력 변화

이 실험은 진공펌프를 작동시켜 석영관 내부의 압력을 130 torr로 낮추고 진공펌프의 작동을 멈춘 뒤 노의 온도를 2℃/min으로 증가시켰을 때 노 내부의 실제 온도 및 압력변화를 조사한 것으로 석영관 내부에 아무것도 넣지 않고 노를 가열하였을 때 석영관 내부의 온도는 설정온도와 같은 온도로 증가하는 선형관계를 나타내었다. 폐수은전지를 넣고 초기 130 torr 하에서 가열시켰을 때 내부 온도변화는 Fig. 2에서와 같이 직선에서 벗어난 모습을 보였다. 약 15분 경과 후 내부온도가 40℃에 도달하여 10여분간 그 온도가 일정하게 유지되었다. 이렇게 외부에서 열에너지를 계속적으로 공급함에도 불구하고 내부온도가 증가하지 않는 이유는 수은전지와 함께 넣은 용기내의 물이 먼저 증발되면서 이 에너지를 흡수하였기 때문이다. 또한 76℃ 부근에서도 약 5분간 온도정체가 나타났는데 이는 수은전지 내부의 수분이 증발되는 온도임을 의미하고 150℃～180℃ 부근에서 다시 온도의 정체가 나타나는 것은 수은전지의 일부 파쇄시 노출된 금속 수은의 증발 및 내부 수은의 증발로 인한 열 흡수때문이며 200℃ 이상에서는 설정온도와 같은 온도를 나타내었다.

한편 노의 온도를 2℃/min으로 증가시킬 때 내부 온도증가에 따른 압력변화를 Fig. 3에 나타내었다. 일반적으로 기체만 존재하는 경우 일정부피에서 절대온도와 압력간에는 비례관계가 있으므로 온도증가에 따라 내부 압력이 선형적으로 증가해야 한다. 그러나 본 실험의 경우는 액체와 기체가 공존하는 경우로 그림에서 알 수 있는 바와 같이 초기 온도증가에 따라 수분의 증발로 인한 급격한 압력증가가 나타났으며 이후 시간이 경과함에 따라 압력의 감소가 관찰되었다[14]. 본 실험의 경우 반응부피를 일정하게 한 것이며 이 부피는 석영관의 가열되는 부분 및 노 외부로 노출되어 있는 부분을 모두 포함하고 있는 것이므로 노 내외부의 석영관 온도차이로 인하여 노 외부 쪽으로 이동한 수증기는 냉각 응축되어 액상으로 변하고 이로 인하여 석영관 내부 전체의 압력이 다시 감소하게 된다. 또한 전지 내부 수분의 증발, 응축으로 인한 압력의 변동이 40분을 전후하여 관찰되었으며 80분 경과시 압력이 215 torr에서 280 torr까지 급격히 증가하였는데 이것은 외부에 노출되어 있는 액체수은의 증발에 기인한 것으로 역시 노 외부의 석영관 표면에 수은이 응축되며 압력의 감소가 나타났다. 실제 석영관 표면에 회색 코팅의 형태로 수은이 생성되는 것을 관찰할 수 있었으며 120분 경과시 또다시 압력의 급상승이 나타났는데 250℃ 내외에서 전지 내부에 존재하고 있는 수은, 아말감형태의 수은, 산화수은 등의 증발로

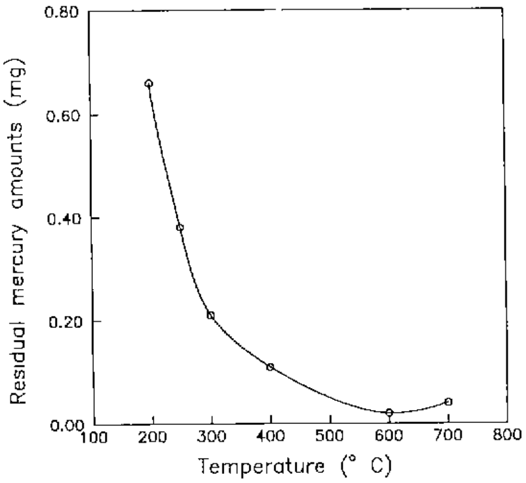

Fig. 4. The effect of distillation temperature on the residual mercury amounts after distillation.

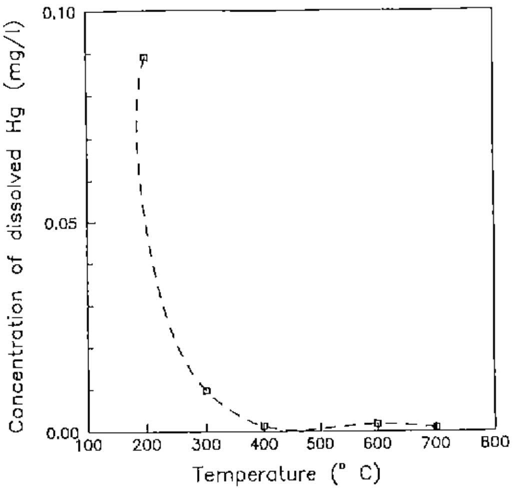

Fig. 5. The effect of distillation temperature on the dissolved mercury concentration after leaching test.

인한 것이며 이들이 모두 증발되어 노 외부의 석영관에 응축되어 버리면 다시 약간의 압력감소가 나타난다. 이 때는 크기는 작지만 안갱이 형태의 수은이 벽면에 달라붙거나 하부에 모여 있는 것이 관찰되었으며 300℃ 이상에서는 유기물의 분해로 인한 끄을음도 함께 관찰되었다. 본 실험에서는 개폐식 로와 석영관을 사용하여 실제 온도 증가에 따른 수분과 수은의 증발 및 유기물의 분해를 육안으로 관찰할 수 있었으며 잎의 결과와 잘 일치함을 확인하였다.

3.2. 감압하에서의 증류 실험 및 용출 시험

20 torr내외의 감압상태에서 증류시간과 증류온도를 변화시키면서 실험을 행하여 그 결과 회수되는 수은의 양과 잔사중의 잔류 수은양 및 용출실험 후 용출액의 수은농도를 각각 조사하였다. 이 실험의 경우 반응노 내부의 압력을 20 torr로 유지하기 위하여 반응이 진행되는 동안 진공펌프를 계속 작동시켰다.

증류온도를 200℃에서 700℃까지 변화시키며 각 온도에서 3시간씩 증류실험을 행하였으며 반응 후 폐전지 잔사를 용액중에 침출시킨 후 수은의 농도를 분석하였다. Fig. 4에서 보는 바와 같이 반응온도가 200℃에서 700℃로 증가함에 따라 잔류 수은량이 0.66~0.44 mg/unit cell로 감소하고 있는데 직경 11 mm, 높이 5 mm, 중량 2.44 g인 NR-44형(675 타입)의 총수은 함유량이 약 0.58 g이므로 증류법에 의하여 회수된 수은은 99.89~99.99 %로 거의 대부분이 회수됨을 알 수 있다.

한편 각 온도에서 증류후의 폐전지 잔여물을 용출시험하여 용출액으로 빠져 나오는 수은의 양을 조사하였으며 이를 Fig. 5에 나타내었다. 폐기물 공정시험법 중 용출시험방법에서는 소각 또는 배소 잔여물은 그대로 용출시험하도록 되어 있으나 본 연구에서는 폐전지 잔여물의 단순 매립보다는 잔여 유가금속의 회수를 위하여 파쇄, 분쇄 그리고 습식처리방법을 계속 이어서 행할 계획이므로 폐전지 잔여물을 5 mm 이하의 크기로 절단하여 용출실험을 행하였다. 증류온도 300℃ 이상에서 증류실험을 한 경우 즉 전지 1개당 잔류 수은량이 0.2 mg 이하로 존재하는 폐전지 잔여물의 경우 파쇄 후의 용출액의 수은농도가 허용치인 5 ppb 내외로 나타났다. 따라서 폐전지 잔여물의 파쇄없이 그대로 용출시키는 경우 윗 실험조건에서 대부분 폐기물의 허용농도 5 ppb 보다 적은 수은 용출농도를 나타낼 것으로 생각된다.

또한 전지구성물질 중 전해액 흡수지, 세퍼레이터, 개스킷 등 유기물질도 온도증가에 따라 열분해가 진행되었는데 250℃까지는 열분해로 인한 그을음이 관찰되지 않았는데 비하여 600℃에서 3시간 증류한 전지의 경우는 유기물이 모두 분해, 휘발되어 전지표면 및 가스켓 부분에서 아무런 유기물도 관찰되지 않았다. 전지를 파쇄하지 않고 증류실험하는 경우 온도증가에 따라 생성되는 수은증기가 개스킷을 통하여 소량씩 증발되는데 400℃ 이상의 고온에서는 상기 유기물들이 모두 분해되므로 수은증기의 탈출구가 증가하여 증발효율을 높일 수 있는 장점이 있는 반면 유기물의 불완전연소로 인한 그을음이 수은증기와 혼합되는 문제가 단점으로 대두된다.

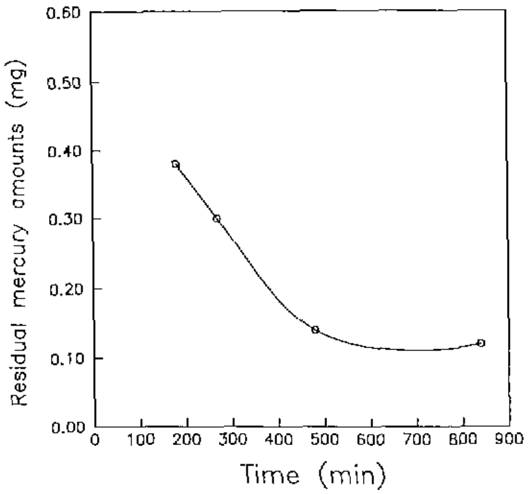

Fig. 6. The effect of distillation time on the residual mercury amounts after distillation. (Heating Temperature : 250℃)

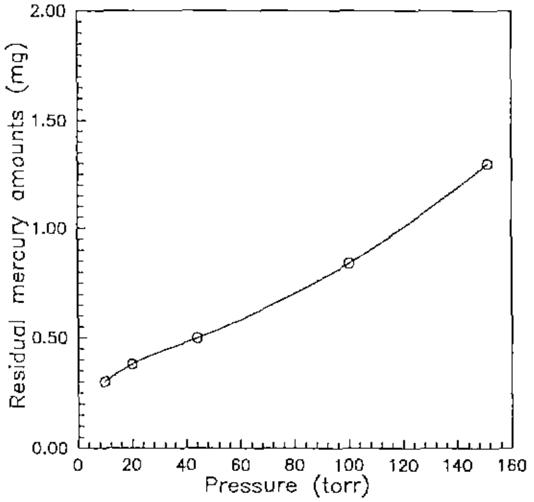

Fig. 7. The effect of distillation pressure on the residual mercury amounts after distillation. (reaction time: 6 hours, reaction temp. : 250℃)

가열온도 250℃에서 증류시간에 따른 잔류 수은량 변화를 Fig. 6에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 증류시간의 증가에 따라 증발 회수되는 수은의 양은 증가하여 14시간 증류시킨 경우 99.98%의 수은을 회수하였고 폐전지 잔유물에는 0.12 mg의 수은이 남아 있었다. 또한 이 경우의 용출실험시 용출액의 수은농도는 0.0065 mg/l로 배출허용 기준치에 근접한 결과를 얻을 수 있었으며 폐전지의 잔유물에는 유기물들이 열을 받아 형태는 변화되었지만 증발되지 않고 그대로 남아 있었다.

한편 석영관 내부의 압력을 10 torr에서 150 torr까지 변화시키면서 250℃에서 6시간씩 실험을 행하여 압력 변화에 따른 수은 증발정도를 조사하였다. 대기압하에서 수은의 끓는점은 357℃였으나 압력이 낮아질수록 더 낮은 온도에서 증발되기 시작하였으며 Fig. 7에서 보는 바와 같이 석영관 내부 압력이 낮은 상태에서 증류실험한 결과 대부분의 수은이 증발, 제거됨을 알 수 있다. 250℃, 151 torr에서 실험한 경우 반응 후 아연음극 내부에 일부 수은이 남아있는 것이 광학현미경으로 관찰되었다. 본 실험에서는 최대압력 10^{-4} torr인 진공펌프를 사용하였는데 그림에서 알 수 있는 바와 같이 내부압력이 낮을수록 증류 후 잔사내 수은양이 감소하였으므로 진공펌프의 최대허용압력하에서 증류실험하는 것이 바람직하다.

또한 일정온도, 압력에서 일정시간 동안 증류시킨 경우에 동일한 제품을 사용하였음에도 불구하고 잔류수은양이나 용출시험 결과가 아주 다르게 나타나는 경우가 있었는데 이는 전지의 사용환경이 서로 다르기 때문이며 또한 반응전 전지를 개폐할 때 노출정도에 따라 수은 증발이 영향을 받았다고 생각된다. 즉 내부의 수은증기가 빠져나갈 통로가 크지 않은 경우 반응시간이 아주 길지 않으면 일부 수은이 남아 있을 가능성이 있으며 또한 일부 전지의 경우 반응도중 전지의 개폐에도 불구하고 내부압력이 증가하여 팽창, 그 내부가 완전히 노출, 분산되는 경우도 있었으므로 폐전지를 다량 증류시키는 경우 이를 감안하여 좀더 높은 온도 및 반응시간으로 실험을 행하는 것이 바람직하다.

폐수은전지의 대량처리시 전처리과정인 파쇄작업을 거치지 않고 그대로 증류실험하는 경우 앞에서도 설명한 바와 같이 온도증가에 따른 내부 부피팽창으로 전지의 파열이 일어나는 경우가 있는데 이를 조사하기 위하여 600℃까지 승온속도를 변화시키면서 증류실험을 행하였다. 본 실험에서 사용한 NR 44전지의 경우 승온속도가 분당 15℃ 이상인 경우 전지 세 개중 최소한 1개 이상 파열되었으며 이때 내부물질들이 증발응축된 수은과 혼합되므로 분리효율이 감소하게 된다. 한편 분당 10℃ 이하인 경우 전지의 파열없이 수분, 수은 및 유기물의 분해가 진행되었다. 따라서 전지의 대량처리시 파쇄작업을 거치지 않는다면 증류실험의 승온속도를 분당 10℃ 이하로 유지하는 것이 효율적임을 알 수 있다.

증류실험시 배출되는 배가스 중의 수은을 제거하기 위하여 사용된 활성탄 중의 수은흡착량을 조사하기 위하여 활성탄 6 g씩을 시료 채취하여 침출 및 용출시험을 행한 결과 2개월 동안 사용한 활성탄에 흡착된 수은

총량은 활성탄 1 g당 1.2 mg이었으며 용출액의 수은농도는 140 ppb이었다. 이로부터 극히 적은 양의 수은만이 응축기에서 응축되지 않고 폐가스 중으로 배출된다는 것을 알 수 있다.

4. 결 론

폐수은 전지 중의 수은제거를 위한 증류실험 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 감압 증류실험시 폐수은 전지내 수은의 거동특성을 조사한 결과 노 내부의 온도가 150℃ 정도에서부터 수은이 증발되기 시작하여 이를 폐전지로부터 분리, 회수할 수 있었으며 400℃ 내외에서는 전지내 개스킷 등 유기물이 열분해되어 폐전지로부터 제거되었다.
2. 감압 증류실험시 내부압력 20 torr, 250℃ 에서 8시간 이상 증류실험을 행한 결과 폐전지내 수은의 99.9%를 회수할 수 있었다.
3. 증류실험 후 남은 폐전지 잔사를 용출시험한 결과 용출액의 수은함량이 대부분의 실험조건에서 5 ppb 이하로 환경기준을 만족하였다.
4. 노 내부 압력변화에 따른 증류실험결과 내부압력이 낮을수록 수은의 증발에 효율적임을 알 수 있었다.
5. 노 내부온도의 증가속도를 분당 10℃ 이하로 하고 증류실험하는 경우 전지의 파열이 없었으며 분당 15℃ 이상으로 가열하는 경우 내부압력의 급격한 증가로 인한 파열이 관찰되었다.

후 기

본 연구는 정부시행 선도기술개발사업 (G-7 프로젝트)의 연구비 지원으로 수행되었음.

참고문헌

1. 박경호 외, "폐전지로부터 중금속 및 유가금속 분리회수에 관한 연구" G-7프로젝트 보고서, (1993).
2. 廢乾電池對策のすべて, 日本 地域交流 Center, (1984).
3. 再資源化技術(電池), 日本 Clean Japan Center, 昭和 59年.
4. "資源 リサイクリング", 資源, 素材學會, "資源リサイクリング" 部門委員會編, 日刊工業新聞社. (1991).
5. 池上 確, "使用齊み乾電池のリサイクル", 金屬, Vol. **62**, 1992, pp. 37~41.
6. Green Battery (無公害 乾電池) 開發 및 供給擴大 方案, 商工資源部 보도자료, 1993. 2.
7. 이성식 외, "폐건전지의 재자원화에 관한 연구", 한국폐기물학회지 **8**(2), pp 95-102, (1991).
8. 김경호, 폐전전지의 자원화기술, 제149호, 산업기술정보원, (1992).
9. 최용수, 김현철, 김동하, "폐수은전지의 수은회수 및 고형화처리", 한국폐기물학회지, 7(2), pp. 91-100, (1990).
10. 3rd International Seminar on Battery Waste Management. Ocean Resort and Conference Center. Florida, U.S.A., Nov., 4-6, (1991).
11. 南條道夫, 竹中伸也, "資源回收から見た 乾電池中の 有價金屬", 東北大學 選鑛製錬研究所彙報, 昭和 60年, Vol. **41**, pp. 59-73.
12. C. Stevens and S.J. Wright, "Disposal of Spent Batteries", Chem. & Industry, **5**, pp. 527-529, (1980).
13. 수질오염, 폐기물 공정 시험법, 동화기술 편집부, 동화기술, (1993).
14. H. Tatsumoto, et al., "Preliminary Recovery Test of Mercury from Used Dry Battery", Chem. Soc. of Jpn., 12, pp 2345-2347, (1985).