

## 폐산화은 전지로부터 유가금속의 침출에 관한 연구

박경호 · 손정수 · 노범식  
한국자원연구소 자원활용소재부

### A Study on the Leaching of Valuable Metals from Spent Silver-Oxide Battery

Kyung-Ho Park, Jeong-Soo Sohn and Beom-Sik Roh

Korea Institute of Geology, Mining & Materials, Minerals Utilization and Materials Division

#### 요 약

증류공정으로 수은을 제거한 폐산화은 전지에는 은이 약 30% 이상 함유되어 있는데 이를 효과적으로 분리, 회수할 목적으로 폐전지 잔사를 질산으로 침출시켜 전지중에 함유된 금속이온들(은, 아연, 철, 니켈)의 침출율을 조사하였다. 잔사의 침출공정시 반응온도, 반응시간, 질산농도, 고액농도 등에 의한 영향을 살펴보았으며 실험결과 반응온도 40~60°C, 질산농도 2N, 고액농도 10g/200ml의 조건에서 6시간 반응시 가장 좋은 침출율을 나타내었다. 이때 은과 아연은 99% 이상의 침출율을 나타낸 반면, 철과 니켈은 전지의 외부 합금용기로 남아있어 50% 이하의 낮은 침출율을 나타내었다.

#### ABSTRACT

After removal of mercury in the silver oxide batteries with the distillation process, the leaching of valuable metals from the residue was studied. The distilled residue was reacted with the various HNO<sub>3</sub> concentration, reaction temperature, reaction time and pulp density. It was found that the optimum condition for leaching was 2N HNO<sub>3</sub>, 40~60°C reaction temperature, 6 hours reaction time and 10g/200ml pulp density. More than 99% of silver and zinc were dissolved in this process while less than 50% of iron and nickel were leached

#### 1. 서 론

전자산업의 발달로 인하여 이에 사용되는 전지는 동력원으로서 그 수요가 급격히 증가하고 있는데 이들 전지에는 환경적으로 유해한 수은, 카드뮴 및 납 등의 중금속이 포함되어 있어 폐전지를 단순매립하거나 소각하는 경우 우리 인체에 치명적인 손상을 유발하게 된다.<sup>1,2)</sup> 또한 전지는 그 종류에 따라 은, 아연, 니켈, 리튬, 망간 그리고 철 등의 부가가치가 높은 유가금속이 포함되어 있으므로 이들을 단순매립한다는 것은 자원이 부족한 우리 실정을 감안한다면 비효율적인 행위라 하겠다.<sup>1,3)</sup> 따라서 날로 증가하고 있는 폐기물의 양을 줄이고 환경을 저해하는 성분을 제거하며 유가금속을 분리, 회수하여 재활용한다면, 이들 금속의 대부분을

수입에 의존하고 있는 우리의 실정에 비추어 불매 자원의 지속적인 확보는 물론 막대한 외화절감의 효과를 가져올 수 있다. 이러한 관점에서 보면 폐전지로부터 중금속 및 유가금속을 회수하는 것은 환경적인 면과 자원재활용의 측면을 동시에 만족시킬 수 있는 효과적인 방법이라 할 수 있다.<sup>4,5)</sup>

우리나라의 경우 범사회적 환경운동과 폐자원의 재활용화 관심에 힘입어 한국자원재생공사와 민간단체에서는 폐건전지의 수거에 큰 관심을 기울이고 있으나, 이렇게 수거된 대부분의 폐건전지는 그 처리방법이 개발되지 않아 처리에 큰 어려움을 겪고 있다. 따라서 본 연구에서는 폐건전지 재활용화의 일환으로 은을 다량으로 함유하고 있는 단추형 폐산화은 전지로부터 은과 다른 유가금속들을 효과적으로 분리, 회수하기

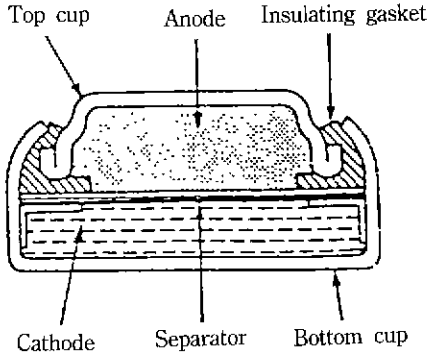


Fig. 1. Typical of silver oxide battery

위한 기초연구로서 이들 금속들의 효율적인 침출에 관한 실험을 행하였다.

2. 산화은 전지의 구조 및 종류

산화은 전지는 에너지 밀도가 가장 크고 방전전압이 안정되어 있으며 저온에서 성능이 유지되는 특징이 있으며 다음과 같은 구성 및 전극반응을 갖고 있다.<sup>12,13</sup>

음극  $Zn | NaOH \text{ or } KOH, ZnO | Ag_2O, C$  양극  
 음극반응  $Zn + 2OH^- \rightarrow ZnO + H_2O + 2e^-$  ( $E^0 = -1.245 \text{ V}$ )  
 양극반응  $Ag_2O + H_2O + 2e^- \rightarrow 2Ag + 2OH^-$  ( $E^0 = 0.345 \text{ V}$ )

산화은 전지는 중량효율이 100-150Wh/kg으로 매우 크므로 소형, 경량전원으로서 로켓, 인공위성, 손목시계 등에 많이 사용된다. 산화은 전지의 구조는 Fig. 1과 같다.

현재 국내에서 많이 유통되고 있는 산화은 전지의 종류별 특성 즉 제품번호, 직경, 높이 등을 조사하여 Table 1에 나타내었다.

산화은 전지는 산화은이 약 34% 정도이며 음극을 형성하고 있는 아연이 약 8% 그리고 이때 아연과 아말감을 형성하고 있는 수은이 약 1% 정도 함유되어 있으며 외장캔의 무게가 약 50% 정도이다. Table 2는 단추형 산화은전지(SR 626 SW)의 구성성분을 중량 백분율로 나타낸 것이다.

3. 실험방법

3.1. 시 료

폐산화은 전지에는 소량의 수은(약 1% 이하)이 함유되어 있으므로 증류공정을 거쳐 수은을 먼저 제거

Table 1. Characteristics of silver oxide batteries.

| Type    | diameter(mm) | height(mm) | weight(g) |
|---------|--------------|------------|-----------|
| SR44W   | 7.9          | 3.6        | 0.7       |
| SR1130W | 11.6         | 3.1        | 1.3       |
| 389     | 〃            | 〃          | 〃         |
| SR1120W | 〃            | 2.1        | 0.9       |
| 391     | 〃            | 〃          | 〃         |
| SR920SW | 9.5          | 〃          | 0.6       |
| 371     | 〃            | 〃          | 〃         |
| SR44W   | 11.6         | 5.4        | 2.4       |
| 357     | 〃            | 〃          | 〃         |
| TR1120  | 11.6         | 2.0        | 0.9       |
| SR621SW | 6.8          | 2.1        | 0.3       |
| SR616SW | 〃            | 1.6        | 0.2       |

Table 2. Composition materials of silver oxide battery (SR 626 SW).

| 종 류 | 성 분              | 무 게(g) | 비 율(%) |
|-----|------------------|--------|--------|
| 양 극 | 산화은              | 0.14   | 34.1   |
|     | 흑연               | 0.0004 | 0.1    |
|     | separator        | 0.004  | 1.0    |
| 음 극 | 아연(분말)           | 0.034  | 8.3    |
|     | 수은(아말감)          | 0.003  | 0.7    |
| 전해액 | KOH              | 0.008  | 1.9    |
|     | ZnO              | 0.001  | 0.2    |
|     | H <sub>2</sub> O | 0.01   | 2.4    |
| 외 장 | 용기(Fe)           | 0.13   | 31.6   |
|     | 용기(Ni)           | 0.07   | 17.0   |
|     | 절연재킹(gasket)     | 0.01   | 2.4    |

하였다. 증류과정중 내부압력의 팽창으로 인하여 대부분의 전지는 파열되며 이 상태의 폐전지 잔사를 아무런 파쇄작업 없이 침출실험의 시료로 사용하였다.

3.2. 실험장치 및 방법

본 실험에서는 500ml 용량의 4구 플라스크 반응조를 이용하여 침출실험을 행하였으며, 이 반응조는 변압기가 부착된 가열맨틀(heating mantle)로 가온하였다. 용액의 교반은 직경 30mm인 반달모양의 테플론 판으로 가공한 교반 패들(paddle)을 사용하였으며 실험시 용액의 증발을 방지하기 위하여 환류응축기(reflux condenser)를 반응조에 부착하였다. 반응중 생성되는 가스는 응축기를 통하여 후드로 배출시켰다. 폐산화은 전지의 증류잔사로부터 은을 침출하기 위한 방법으로

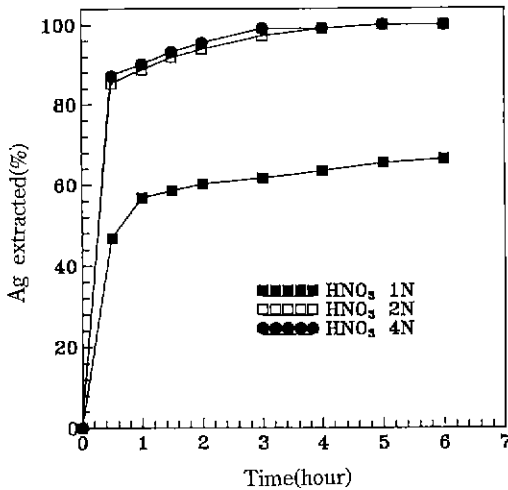


Fig. 2. Effect of HNO<sub>3</sub> concentration on the Silver extraction(Temp: 80°C, S/L: 10g/200ml, r.p.m.: 300r.p.m.)

질산을 침출액으로 사용하였으며 질산농도, 반응온도, 반응시간 그리고 고액농도의 변화에 따른 은의 침출율을 조사하였다. 본 실험은 먼저 질산을 증류수와 적당량 섞어 주어진 농도로 조절된 용액 200ml를 반응조 안에 넣고 실험온도까지 가온하였다. 반응조내의 용액온도가 실험온도에 도달하면 폐산화은 전지 증류잔사 시료 일정량을 반응조에 넣은 후 정해진 속도로 용액을 교반시키면서 반응을 시작하였다. 이후 일정시간 간격으로 용액을 10 ml씩 채취하여 용액중에 녹은 유가 금속의 양을 분석하여 침출율을 계산하였다.

3.3. 분석방법

채취한 용액에 증류수를 첨가하여 100ml로 희석시킨 뒤 0.1N NaCl을 과량으로 첨가하여 AgCl침전물을 만들었다. 이 용액을 여과한 후 용액의 pH를 중성으로 하기 위하여 NaHCO<sub>3</sub>를 넣고 0.1N K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> 용액을 1~2mm 떨어뜨린 후 0.1N AgNO<sub>3</sub>로 용액중에 과량으로 존재하는 Cl<sup>-</sup>양을 적정하였다. 이러한 역적정 방법으로 침출액중에 용해되어 있는 Ag와 반응한 0.1N NaCl의 양을 측정함으로써 용액중의 Ag 함량을 구하였다. 그리고 침출실험시 전지중에 함유되어 있던 다른금속 성분(아연, 철, 니켈 등)도 다량으로 침출되는데 이들의 함량은 원자흡광분석기(SpectrAA-20, Varian)로 분석하였다.

4. 실험결과 및 고찰

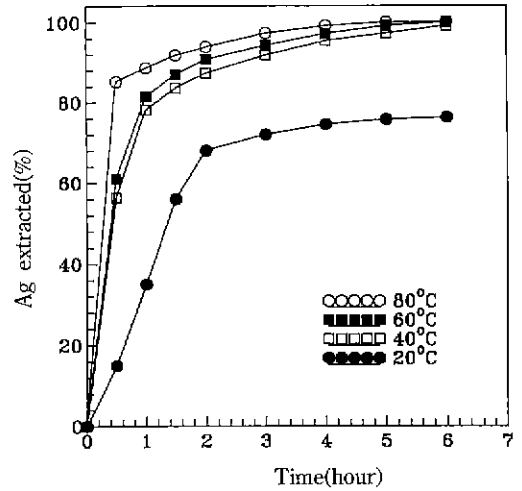


Fig. 3. Effect of temperature on the Silver extraction (HNO<sub>3</sub>: 2N, S/L: 10g/200ml, r.p.m.: 300r.p.m.)

4.1. 은의 침출

4.1.1. 질산농도의 영향

Fig. 2는 반응시간에 따른 질산의 농도가 은의 침출율에 미치는 영향을 조사한 것이다. 이때의 실험조건은 반응온도 80°C, 교반속도 300rpm 그리고 고액농도는 10g/200ml(용액 200ml에 폐산화은 전지 증류잔사를 10g 넣음)로 하였다. 그림에서 보는 바와 같이 질산의 농도가 2N 과 4N인 경우에는 은의 침출율이 비슷하며 반응시간이 30분만 되어도 85%의 침출율을 보이고, 3시간 정도에서는 95%의 침출율을 보였으며 6시간 정도의 반응시간에서는 은이 99.5% 침출됨을 알 수 있다. 그러나 질산의 농도를 1N으로 낮출 경우는 6시간 동안 침출을 행하여도 은은 약 67% 정도밖에 침출되지 않았다. 한편, 침출용액의 색깔은 2N 이상의 농도에서는 초록색을 띄지만 1N의 농도에서는 갈색을 나타내어 질산의 농도가 높을수록 은 이외의 다른 금속이온들도 더 많이 녹음을 알 수 있다.

4.1.2. 반응온도의 영향

Fig. 3은 반응시간에 따른 반응온도가 은의 침출율에 미치는 영향을 조사한 것이다. 이때의 실험조건으로는 질산농도 2N, 고액농도 10g/200ml, 교반속도는 300 rpm이었으며. 반응온도를 20°C에서 80°C까지 변화시켜 은의 침출실험을 행하였다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 일반적으로 반응온도가 높을수록 초기(반응시간 약 2시간까지)에는 은의 침출율도 높았으나, 반응시간이 길어질수록 40~80°C에서는 반응온도의 영향이 그리 크지 않았다. 반응시간이 30분일 경우 40°C 일때는 56%,

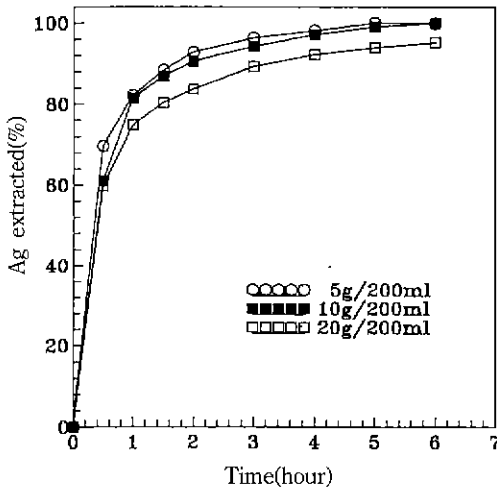


Fig. 4. Effect of solid/liquid ratio on the Silver extraction (HNO<sub>3</sub> : 2N, Temp: 60°C, r.p.m.: 300r.p.m.)

60°C 일때는 63%, 80°C 일때는 85%의 침출율을 나타냈으나, 4시간 반응시는 각각 95%, 96%, 99%의 침출율을 보이고 6시간 반응시는 온도에 관계없이 99.5%의 은이 침출되었다. 한편 반응온도가 20°C인 경우에는 6시간 침출시에도 은의 침출율이 75%에 머물렀다.

4.1.3. 고액농도의 영향

Fig. 4는 반응시간에 따른 고액농도가 은의 침출율에 미치는 영향을 조사한 것이다. 이때의 실험조건으로는 질산농도 2N, 반응온도 60°C, 교반속도는 300rpm이었으며, 고액농도는 각각 5g/200ml, 10g/200ml, 20g/200ml로 하였다. 고액농도가 5g/200ml, 10g/200ml인 경우 그 침출율은 반응초기(30분)에만 69.7%, 61.1%로 약간의 차이가 있을뿐 그 후의 침출율은 거의 같은 경향을 보이고 있으며, 6시간 반응시 은이 99.5% 침출되었다. 한편 고액농도가 20g/200ml인 경우에는 6시간 침출시 은의 침출율이 약 95%를 보였다. 즉, 2N의 질산농도에서는 10g/200ml의 고액농도가 적합함을 알 수 있다.

4.2. 다른 금속이온의 침출

4.2.1. 반응온도의 영향

폐산화는 전지의 증류잔사를 질산으로 침출시 은 뿐만 아니라 전지중에 함유되어 있는 다른 금속성분(아연, 철, 니켈 등)도 상당량 침출된다. Fig. 5는 질산농도 2N, 고액농도 10g/200ml, 교반속도 300rpm의 실험조건에서 반응시간을 120분으로 하여 온도변화에 따른 은, 철, 니켈 그리고 아연의 침출율을 나타낸 것이다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 반응시간과 관

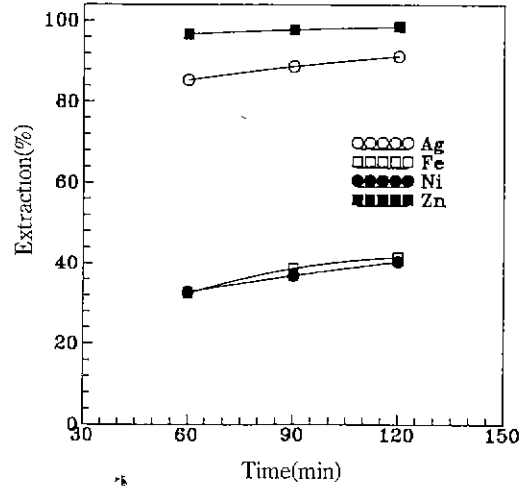


Fig. 5. Effect of reaction time on the extraction (Temp: 80°C, S/L: 10g/200ml, HNO<sub>3</sub> : 2N, r.p.m.: 300r.p.m.)

계없이 철과 니켈은 반응온도의 영향을 받지 않으며 은과 아연은 반응온도에 상당히 민감한 반응을 보이고 있다. 특히 은의 경우는 20°C에서 65.4%의 침출율을 보이나 80°C에서는 91.2%로 온도 증가에 따른 침출율의 증가도 매우 큰 경향을 보였다. 아연의 경우는 낮은 온도에서도 비교적 침출이 잘 이루어져 20°C에서 85.8%의 침출율을 나타냈고 80°C에서는 98.6%의 침출율을 나타내어 온도증가에 따라 역시 침출율도 증가하는 것을 알 수 있다. 반면 철과 니켈은 반응온도의 증가에도 불구하고 40% 이하의 침출율을 보이고 있다.

4.2.2. 반응시간의 영향

Fig. 6은 80°C의 온도에서 질산농도를 2N으로 하여 침출실험을 했을때의 반응시간에 따른 은, 철, 니켈 그리고 아연의 침출율을 나타낸 것이다. 이때의 실험 조건은 고액농도 10g/200ml, 교반속도 300 rpm이었다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 질산의 농도에 상관없이 아연이 제일 잘 침출되며, 그 다음이 은, 철, 니켈의 순이다. 아연의 경우 침출속도가 빨라 60분간 반응시에도 많은 양이 침출되고 은은 반응시간이 지남에 따라 침출율이 점차 증가하는 경향을 보였다. 그러나 철과 니켈은 질산의 농도나 반응시간에 관계없이 침출이 잘 되지 않았으며, 전지의 외부 합금용기로서 침출실험이 완료된 후에도 불용성 잔사로 남아 있었다.

120분간 반응했을때의 은, 철, 니켈, 아연 침출율은 각각 91.2%, 41.4%, 40.3%, 98.6%로 은과 아연은 대부분이 침출되지만 철과 니켈의 침출율은 별다른 진전

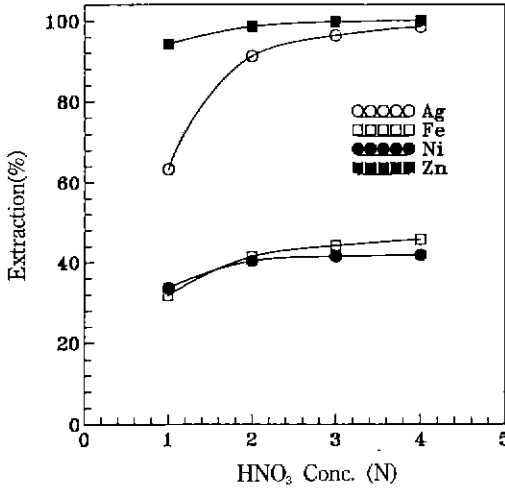


Fig. 6. Effect of HNO<sub>3</sub> concentration on the extraction(Temp: 80°C, S/L: 10g/200ml, r.p.m.: 300r.p.m., reaction time: 120min)

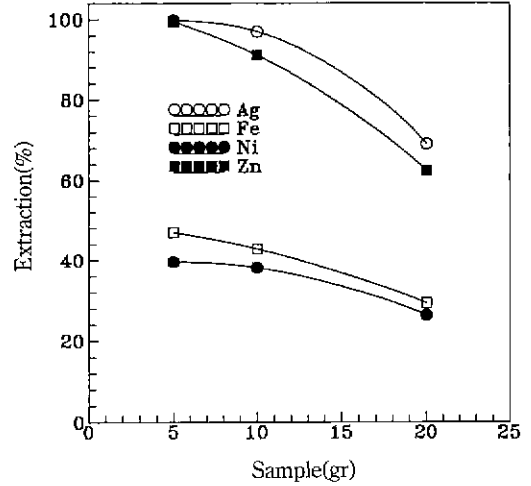


Fig. 8. Effect of solid/liquid ratio on the extraction (HNO<sub>3</sub>: 2N, Temp: 60°C, r.p.m.: 300 r.p.m., reaction time: 6 hour)

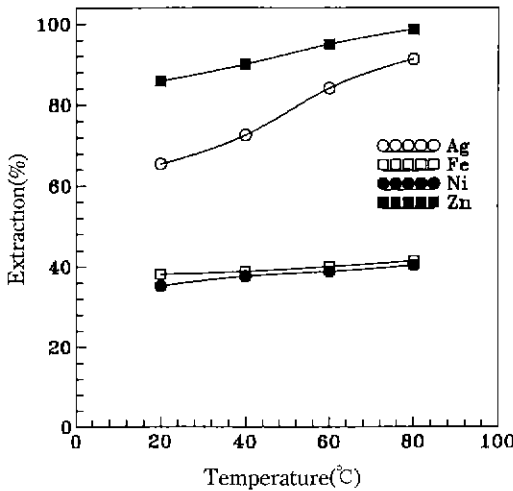


Fig. 7. Effect of temperature on the extraction(HNO<sub>3</sub>: 2N, S/L: 10g/200ml, r.p.m.: 300 r.p.m., reaction time: 120min)

을 보이지 않는다. 실험결과 금속성분들의 침출율은 반응시간이 길어질수록 증가하는 경향을 보였으며 특히 아연의 경우는 침출속도가 빠르게 나타났다.

4.2.3. 질산농도의 영향

Fig. 7은 반응온도 80°C, 고액농도 10g/200ml, 교반속도 300rpm에서 반응시간을 120분으로 했을때의 질산농도에 따른 은, 철, 니켈 그리고 아연의 침출율을 나타낸 것이다. 그림에서 보듯이 질산농도에 가장 민감하게

반응하는 것은 은이고 그다음이 아연, 철의 순이며 니켈은 큰 영향을 받지 않는다. 아연의 경우는 질산농도가 1N일때 91.4%의 침출율을 보이고 3N 이상에서는 거의 100%에 가까운 침출율을 나타낸다. 은의 경우는 질산농도가 1N일때 62.5%의 침출율을 나타내고 2N일때 91.2%, 3N일때 94.6%, 4N일때는 99.2%로 질산농도가 증가함에 따라 은의 침출율도 현저하게 증가함을 알 수 있다. 반면에 철과 니켈의 경우는 질산농도가 증가하여도 침출율은 크게 증가하지 않음을 알 수 있다.

4.2.4. 고액 농도의 영향

Fig. 8은 질산농도 2N, 반응온도 60°C, 반응시간 6시간, 교반속도 300rpm에서 고액농도를 5g/200ml, 10g/200ml, 20g/200ml로 달리하여 은, 철, 니켈 그리고 아연의 침출율을 반응시간에 따라 나타낸 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 고액농도가 증가할수록 금속성분들의 침출율이 감소하는 것을 알 수 있다. 고액농도가 5g/200ml 일때는 은, 철, 니켈, 아연의 침출율이 각각 99.8%, 47.8%, 38.6%, 99.5%로 은과 아연의 대부분이 침출되고 고액농도가 10g/200ml일때는 97.0%, 42.8%, 38.1%, 91.1%로 침출율이 조금씩 감소하고 고액농도가 20g/200ml일때의 4개 금속의 침출율은 각각 69.0%, 29.3%, 26.3%, 62.4%로 매우 낮음을 알 수 있다.

5. 결 론

폐산화은 전지로부터 유가금속의 침출을 위한 실험

결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 은의 침출을 위한 가장 적합한 반응조건은 질산농도 2N, 반응온도 40~60°C, 고액농도 10g/200ml 그리고 반응시간은 6시간이었으며 이때 은의 침출율은 99.5% 이었다.
2. 폐산화은 전지의 증류잔사를 질산 2N, 반응시간 120분에서 침출하였을때 은과 아연은 온도증가에 따라 침출율도 증가하여 80°C에서 은은 91.2%, 아연은 98.6%의 침출율을 보인 반면, 철과 니켈은 반응온도의 증가에도 불구하고 40% 이하의 침출율을 나타냈다.
3. 질산농도 2N, 반응온도 80°C에서 120분간 침출했을때 은, 철, 니켈, 아연의 침출율은 각각 91.2%, 41.4%, 40.3%, 98.6%로 은과 아연은 대부분이 침출되지만 철과 니켈의 침출율은 별다른 진전을 보이지 않았다.
4. 반응온도 80°C, 반응시간 120분으로 하여 침출실험을 행하였을때 은과 아연은 질산농도의 증가에 따라 침출율도 증가하여 4N에서 99% 이상의 침출율을 보인 반면 철과 니켈은 질산농도가 증가하여도 50% 이하의 침출율을 보였다.

## 후 기

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

## 참고문헌

1. Fifth International Seminar on Battery Waste Manage-

- ment, Ocean Resort and Conference Center, Florida, U. S.A., Nov., 1-3 (1993)
2. Third International Seminar on Battery Waste Management, Ocean Resort and Conference Center, Florida, U. S.A., Nov., 4-6, (1991)
3. C. Stevens and S.J. Wright: "Disposal of Spent Batteries", Chem. & Industry, 5, 527-529 (1980)
4. A.E. Ikwue and R. New, Conf : Recycling of Metalliferous Materials, 103-109 (1990)
5. G. Holt and G. Horn, Conf. Recycling of Metalliferous Materials, 93-102 (1990)
6. 廢乾電池對策のすへて, 日本 地域交流 Center (1984)
- 7 再資源化技術(電池), 日本 Clean Japan Center, 昭和 59年
8. 池上 確: "使用済み乾電池のリサイクル", 金屬, Vol. 62, 37-41 (1992)
9. 南條道夫, 竹中伸也. "資源回収から見た 乾電池中の 有價金屬", 東北大學 製錬研究所彙報, 昭和 60年, Vol. 41, 59-73
10. 박경호·손정수·오중환: "폐전지 재활용 기술", 제 5 회 침단광물소재 및 분석워크샵, 한국자원연구소, 187-205 (1993. 9. 24)
11. 손정수, 박경호: "단추형 폐수은 전지로부터 수은분리에 관한 연구", 자원리싸이클링학회지, 3 (1), 32-37 (1994)
12. D. Linden, Handbook of Batteries and Fuel Cells, McGraw-Hill. Inc. (1984)
13. 電池便覽, 日本 九善株式會社 (1990)