

廢 망간電池로부터 黃酸 암모늄에 의한 Mn 成分의 分離 回收에 관한 研究

朴容成 · 禹濟玩 · 黃英愛

祥明大學校 工業化學科, *祥明大學校 化學科

A Study on the Recovery of Mn Component from the Spent Manganese Batteries with Ammonium Sulfate

Yong-Sung Park, Je-Wan Woo and Young-ae Whang

Dept. of Industrial Chemistry, Sangmyung University

*Dept. of Chemistry, Sangmyung University

요 약

본 연구는 폐 망간전지의 음극합체로부터 Mn성분을 분리 회수할 수 있는 새로운 공정개발을 위하여 폐 망간전지의 음극합체와 황산암모늄과의 분해반응을 조사하였다. 최적 분해반응 조건은 반응온도 425°C, 폐 망간전지의 음극합체에 대한 황산암모늄의 무게비 12.0, 반응시간 60분이었고, 이 조건에서 얻어진 Mn의 최고 회수율은 93.5%였다.

주제어: 망간, 황산암모늄, 폐전지, 회수, 추출, 공정개발

ABSTRACT

A reaction between the depolarizing mixture in the spent manganese batteries and $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ was carried out to find a new process for the extraction of Mn component from the spent manganese batteries. The optimum conditions were as follows : the reaction temperature 425°C, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ weight ratio to the depolarizing mixture in the spent manganese batteries 12.0, reaction time 60 min. Under above conditions manganese was extracted 93.5%.

Key words: Manganese, ammonium sulfate, spent batteries, recovery, extraction, new process

1. 서 론

전지는 전지내의 반응에 의해 화학에너지를 전기에너지로 변환시키는 반응을 포함하는 물질로 그 내부에 전기에너지를 저장하여 휴대할 수 있는 특징을 지닌다. 산업문명의 발전과 함께 에너지의 소비가 급증하고 에너지의 형태 또한 다양화되고 있어 전지의 소비량은 계속 증가 추세에 있다. 그러나 전지의 다양한 용도와 편의성에 상응하여, 방전 후 또는 사용한계가 경과한 후에는 금속고형 폐기물로 되어 일반 쓰레기와 함께 수거,

매립되면 토양에 대한 중금속 오염의 심각한 환경문제를 일으킨다. 전지는 화학반응에 의해 전기에너지를 외부에 공급하고 일부 가스의 발생 이외에는 물질의 출입이 없으므로 전지의 양극, 음극 및 전해액으로 사용되는 물질들은 모두 전지 내부에 그대로 남아있게 된다. 이들 구성물질에는 수은, 카드뮴 및 납 등 특정유해물질로 폐기물 관리법의 대상이 되고 있는 금속과 그 화합물을 다량 함유하고 있기 때문에 환경보호 차원에서 그 처리가 필수적이며 또한 이연, 리튬, 망간 그리고 은 등의 유기금속이 고순도 및 초미립의 고부가가치 물질로서 사용되고 있으므로 이들의 단순 폐기처분 또는 일반 매립은 고부가가치 자원을 낭비하는 결과가 된다. 부

* 2000년 9월 21일 접수, 2000년 11월 29일 수리

* E-mail: yspark@pine.sangmyung.ac.kr

존자원이 부족한 우리 나라의 경우 이들 금속의 대부분을 수입에 의존하고 있으므로 폐전지로부터 유기금속을 재활용한다면 지속적인 자원 확보는 물론 막대한 외화를 절약할 수 있을 것이다. 이러한 관점에서 폐전지로부터 중금속 및 유기금속의 회수는 환경적인 측면과 재활용의 측면을 동시에 충족시킬 수 있는 방법이다.^{1,2,3)} 최근 우리 나라에서는 사회적인 환경보호와 폐자원의 재활용화 관심도에 힘입어 한국재생공사와 민간단체에서 폐전지의 분리수거에 큰 관심을 기울이고 있으나 이렇게 수거된 대부분의 폐전지는 그 처리방법이 개발되지 않아 처리에 큰 어려움을 겪고 있다. 따라서 본 연구에서는 폐전지 중에서 가장 사용량이 많은 망간전지를 우선 선택하여 망간전지 내부의 음극합체(depolarizing mixture)로부터 유기금속인 망간성분을 효과적으로 분리, 회수하기 위한 새로운 공정개발을 시도하고자 그 기초자료로서 caprolactam제조공정에서 다량 부산물로 생산되는 황산암모늄[(NH₄)₂SO₄]을 황산화제로 사용하여 음극합체중의 망간 성분과의 황산화 분해반응을 시도하였다.

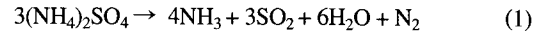
특히 본 연구에서 황산화제로 황산암모늄[(NH₄)₂SO₄]을 사용한 것은 이들이 종래에는 질소비료로 사용되어 왔으나 낮은 질소함유량과 토양을 산성화시키는 화학적 산성성질 때문에 최근에는 비료로서의 사용마저 기피되고 있어 이의 새로운 용도 개발이 매우 절실한 실정임을 감안하여 이의 새로운 용도를 개발하고자 하는데 예도 그 목적이 있다.^{4,5,6)}

2. 이 론

본 연구에서 폐 망간전지 내부의 음극합체(depolarizing mixture)에 존재하고 있는 Mn 성분을 분리 회수하기 위하여 황산암모늄과 음극합체와 황산암모늄의 혼합물을 원형 반응기 속에 넣고 이 혼합물을 황산화반응을 시켜서 음극합체중의 Mn 성분을 물에 쉽게 용해될 수 있는(NH₄)₂Mn₂(SO₄)₃로 변화시킨 다음 이것을 물로서 침출하는 방법을 택하였다.⁷⁾

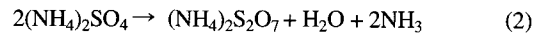
따라서 본 실험의 반응온도 영역을 결정하기 위하여는 황산암모늄의 열분해반응에 대하여 알아보고 이를 토대로 하여 폐 망간전지의 음극합체와의 반응에 대하여 알아보는 것이 적절하리라 사료된다. 황산암모늄 열분해반응의 총괄반응은 Halstead⁸⁾ 및 Kiyoura 등의 D.T.A.와 T.G.에 의한 황산암모늄의 열분해반응에 대한 논문을 살펴보면 이들의 열분해반응의 총괄반응식은 아

래와 같이 표현된다.

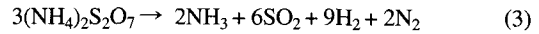


이들 반응식은 다시 각각의 단계반응에 대하여 다음과 같은 고찰이 가능하다.

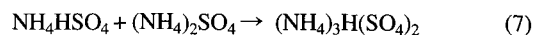
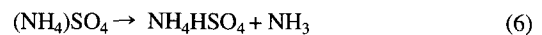
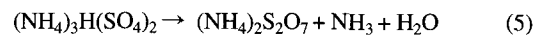
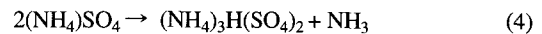
즉 300°C 부근에서는



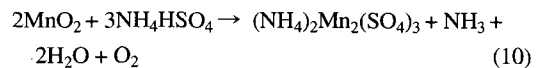
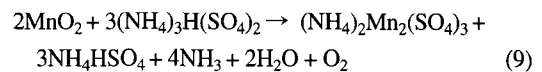
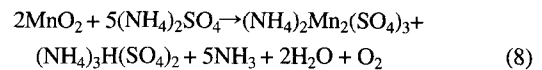
의 반응에 의한 것이고 400°C에서는



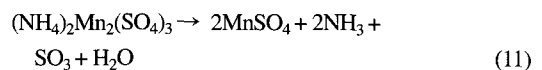
의 반응에 의한 것으로 생각되며 (2)의 반응은 다음과 같은 과정을 거쳐 이르게 되는 것으로 생각된다.



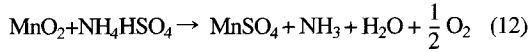
따라서 이상과 같은 황산암모늄의 열분해 반응 중 본 실험의 반응온도 영역에서 음극합체중의 Mn 성분과의 주된 반응대상물은(NH₄)₂SO₄, (NH₄)₃H(SO₄)₂, NH₄H(SO₄), NH₃ 등임을 알 수 있다. 그러므로 이러한 온도 영역에서 Mn성분의 주된 구성요소인 MnO₂와 황산암모늄의 반응을 먼저 이론적으로 고찰하여 본다면 다음과 같은 몇 가지 반응을 나타낼 수 있다.



한편 이 생성물은 고온에서 상당히 불안정하여 그 자체가 열분해 될 수도 있으므로 이들의 분해반응도 고려되어야 할 것이다.



또한 반응 적정온도 이상의 영역에서는 아래와 같은 부반응도 생각 할 수 있다.



이러한 부반응은 MnO_2 와 황산암모늄의 분해생성물이 반응하여 난용성염을 생산하는 반응으로서 위의 (11)과 (12)의 반응은 원하는 반응생성물의 분해와 또한 반응물 MnO_2 의 손실을 가져와 반응 전하율의 감소를 초래할 것으로 사료된다.

3. 시료 및 실험방법

3.1 시료

본 실험에 사용한 폐 망간전지는 가정에서 사용 후 폐기된 전지로서 아파트와 각 가정의 폐전지 수거함으로부터 직접 방문하여 수거된 폐 망간전지를 연구실에서 분해하여 음극합체 부분을 선택적으로 채취하여 막자사발로 분쇄한 후 100°C air bath에서 2시간 건조시키고 desiccator속에서 냉각한 후 시료병에 넣어 사용하였고, 황산암모늄은 시판용 특급시약(순도 99.99%)을 건조 후 desiccator속에 넣어 보관하여 이 후 이를 실험에 사용하였다.

3.2 실험장치

본 실험에 사용한 실험장치 및 침출장치는 이제까지의 황산화반응^{4,5,6,7}에서 사용한 것과 동일하다.

3.3 실험방법 및 분석

실험방법은 내경 4.0 cm, 길이 100 cm인 pyrex tube를 사용하여 관상로의 내부를 자유로이 움직일 수 있도록 하고 수분을 제거한 음극합체와 황산암모늄을 각각 일정량 취하여 완전히 혼합한 후 반응 boat 속에 담고 이를 pyrex tube 속에 정해진 위치에 집어넣고 반응관을 움직여 관상로의 중심에 반응 boat가 오도록 한 다음 소정온도에서 소정시간 반응시킨다. 반응시간이 완료되면 재빨리 반응관을 움직여 반응 boat가 관상로의 가열부분 밖으로 나가도록 하여 급냉시킨 후 반응 boat가 실온까지 냉각되면 반응 생성물을 꺼내어 물에 용해시킨다. 이 용액을 여과한 다음 500 ml volumetric flask에 담아 표선까지 끓힌 후 이중에서 100 ml를 분취하여 화학분석⁹에 의해 Mn 성분 전하율을 측정한다.

$$\text{전하율} = \frac{\text{물로서 침출된 Mn 량}}{\text{시료중의 Mn 량}}$$

이때 반응생성물 중의 Mn 성분 전하율은 이제까지의

황산화반응^{4,5,6,7}에서 수행하였던 침출조건 즉 침출온도 90°C, 침출시간 1시간, 침출액량 200 ml를 고정시키고 침출을 수행하였다.

4. 결과 및 고찰

4.1. 반응온도와 황산암모늄 무게비의 영향

시료중의 Mn 성분과 황산암모늄의 반응에 대해 여러 반응변수 중 예비실험에 의해 반응온도와 황산암모늄의 무게비가 비교적 반응에 큰 영향을 미치는 것으로 나타나, 먼저 이들 두 반응조건을 동시에 변화시키며 이들이 반응에 미치는 영향을 검토하였다. Fig. 1은 시료 0.5 g에 대하여 반응시간 60분을 고정하고 폐 망간전지의 음극합체에 대한 황산암모늄 무게비를 6.0에서 14.0까지 변화시키고, 반응온도는 375°C에서 450°C까지 변화시키면서 각각의 조건에서 얻어진 반응생성물을 물로 침출시켜 얻어진 수용액중의 Mn 성분의 양을 정량하여 이를 기준으로 Mn성분의 회수율을 나타낸 것이다.

먼저 반응온도의 경우, 반응온도가 증가함에 따라 그 전하율도 증가하지만 반응온도 425°C에서 최고전하율을 나타내고 그 이상의 온도에서는 전하율이 오히려 감소하는 경향을 나타낸다. 그리고 이와 같은 경향성은 황산암모늄의 양에 따른 영향의 경우에도 유사하여 황산암모늄의 양이 증가함에 따라 전하율도 증가하다가 폐 망간전지의 음극합체에 대한 황산암모늄 무게비 12.0의 조건에서 최고의 전하율을 나타내지만 그 이상의 무게

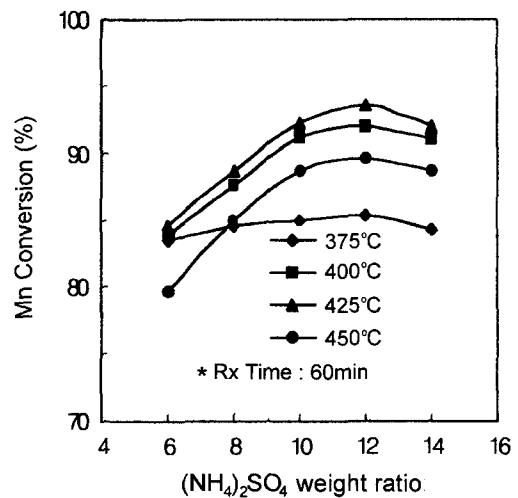


Fig. 1. Effect of temperature and $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ weight ratio on the reaction.

비에서는 오히려 전화율이 감소하는 경향을 나타낸다. 이러한 현상은 앞서의 이론적 고찰에서도 설명한 바와 같이 황산암모늄의 열분해반응은 375~450°C 범위에서 온도가 증가함에 따라 활발하게 진행되게 되고 따라서 반응관 내부의 NH_3 및 SO_2 의 분압이 증가함에 따라 $(\text{NH}_4)_2\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ 의 생성이 용이하게 되어 반응전화율이 증가하게 되는 것이다. 그러나 반응온도 450°C 이상의 경우 황산암모늄의 분해반응이 425°C보다 활발하게 진행됨에도 불구하고 반응 전화율이 425°C의 경우 보다 떨어지고 있다. 이와 같은 현상은 반응온도 450°C 이상의 영역에서는 반응생성물인 $(\text{NH}_4)_2\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ 가 불안정한 까닭에 이의 분해 반응이 일어나기 때문으로 사료된다. 즉 $(\text{NH}_4)_2\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ 가 분해되어 물에 용해도가 낮은 MnSO_4 형태의 분해생성물을 내놓게 되어 전화율의 감소를 나타내게 된다. 이와 같은 현상은 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 를 분해제로 사용한 여러 연구에서도 동일하게 나타나는 현상이다.^{4,5,6,7)}

또한 전 반응온도 범위에 걸쳐 황산암모늄 무게비 12.0의 조건에서 최고의 전화율을 나타내고 그 이상의 무게비에서는 오히려 전화율이 감소하는 경향이 나타나고 있는데 이는 황산암모늄의 열분해반응 특성에 기인하는 것으로 4.3에서 좀더 자세히 검토하고자 한다.

4.2. 반응온도의 영향

반응온도가 반응에 미치는 영향을 관찰하고자 Fig. 2에서는 시료에 대한 황산암모늄의 무게비를 12.0으로 고정하고 반응온도를 변화시키면서 반응시간에 따른 각

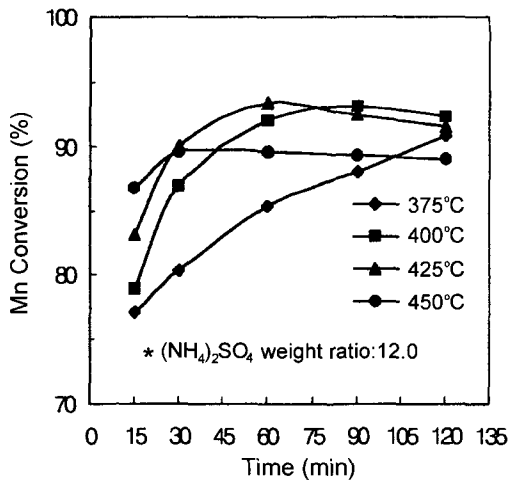


Fig. 2. Effect of temperature on the reaction.

각의 전화율을 조사하였다. Fig. 2에 나타난 바와 같이 본 실험의 반응조건에서 반응온도의 변화에 따른 전반적인 경향은 반응시간이 경과함에 따라 모두 일정 최고 전화율에 도달한 후 그 이후에는 다시 감소하는 경향을 나타내고 있다. 또한 반응온도가 고온일수록 각각의 최고점에 도달하는 시간이 단축되고 있음을 알 수 있다. 즉, 반응온도 400°C에서는 반응시간 90분에서 최고전화율에 도달하지만 425°C에서는 60분, 450°C에서는 30분에서 최고전화율에 도달한다. 이와 같이 일정반응온도 이상 및 일정반응시간 이상이 경과하는 경우, 그 전화율이 오히려 감소하는 현상은 앞서 4.1에서 설명한 바와 같이 $(\text{NH}_4)_2\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ 의 생성반응이 반응온도에 따른 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 의 분해속도에 전적으로 의존하기 때문이다. 즉 반응온도가 고온이 될수록 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 의 분해속도는 빨라지게 되고 아울러 반응관 내부의 NH_3 및 SO_2 의 분압이 빨리 증가함에 따라 $(\text{NH}_4)_2\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ 의 생성도 빨라지게 되지만 일정시간이 경과되어 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 의 분해가 완료되면 이때부터는 또 다시 $(\text{NH}_4)_2\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ 의 분해반응이 시작되어 전화율의 감소가 나타나게 되는 것이므로 반응온도가 올라갈수록 최고 전화율에 도달하는 시간이 단축되는 것으로 사료된다.

4.3. 황산암모늄 무게비의 영향

황산암모늄의 양이 반응에 어떠한 영향을 미치는지를 좀더 자세히 검토하기 위하여 Fig. 3, Fig. 4 및 Fig. 5에서는 반응온도를 각각 400°C, 425°C, 450°C로 고정하고 폐 망간전지의 음극합체 0.5 g에 대하여 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 의

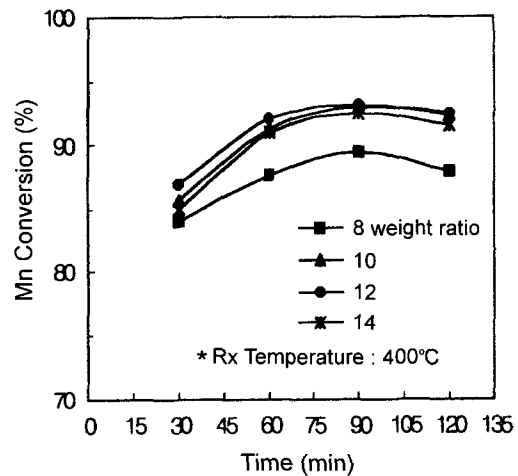


Fig. 3. Effect of $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ weight ratio on the reaction

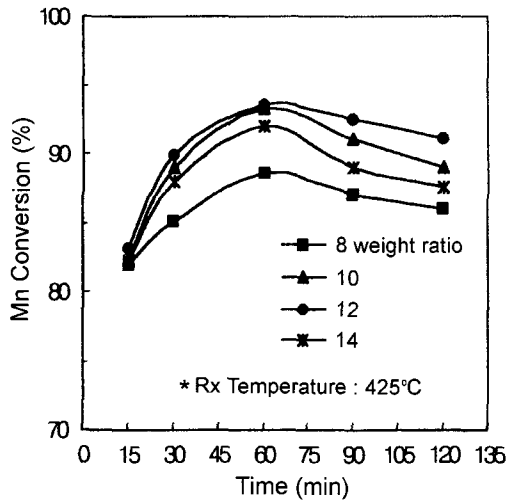


Fig. 4. Effect of $(\text{NH}_4)_2$ weight ratio on the reaction.

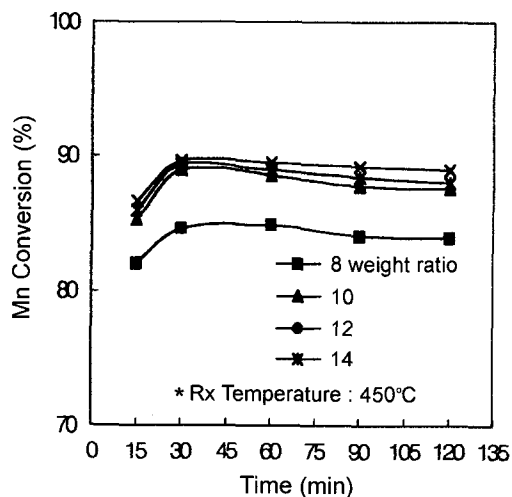


Fig. 5. Effect of $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ weight ratio on the reaction.

무게비를 8.0에서 14.0까지 변화시키면서 반응시간에 따른 각 조건에서의 Mn의 전화율을 조사하여 나타내었다.

Fig. 3, Fig. 4 및 Fig. 5에 나타난 바와 같이 반응온도 400°C, 425°C, 450°C의 모든 경우에 걸쳐 무게비가 증가함에 따라 그 전화율도 비례적으로 증가하다가 무게비 12.0에서 최고 전화율에 도달한 후 그 이상의 무게비에서는 도리어 전화율이 감소하는 현상을 나타내고 있다. 이러한 현상 역시 이전의 모든 황산화반응에서 동일하게 나타나는 현상으로 이의 주된 원인은 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 가 일정량 이상이 존재하는 경우 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 의 자체분해에 기인하는데 있다. 즉 앞서 이론적 고찰에서

언급한 바와 같이 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 의 분해는 반응(4), (5), (6), (7)에 의해 진행되어지고 아올리 $(\text{NH}_4)_2\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ 의 생성이 유리하게 진행되나 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 가 과량으로 존재하는 경우 시료중의 Mn성분을 황산화시키고 남은 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 가 반응(2), (3)으로 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_7$ 까지 분해되며 이는 NH_3 및 H_2O 로 분해되어 많은 양의 H_2O 를 만들어내게 된다. 따라서 이 H_2O 가 이미 생성된 $(\text{NH}_4)_2\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ 의 가수분해반응을 더 활발하게 만들어 반응의 전화를 저하를 초래하는 MnSO_4 의 생성을 용이하게 하여 주기 때문에 사료된다. 따라서 지나친 과량의 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 의 첨가는 본 실험의 반응조건에서는 전화율에 나쁜 영향을 주게됨을 알 수 있었다.

또한 반응온도 400°C의 경우 모든 무게비의 영역에서는 반응시간 90분에서 최고 전화율을 나타낸 후 도리어 전화율이 감소하는 현상을 나타내고, 반응온도 425°C의 경우는 모든 무게비의 영역에서는 반응시간 60분에서 최고 전화율을 나타낸 후 도리어 전화율이 감소하는 현상을 나타내며 450°C의 경우 모든 무게비의 영역에서는 반응시간 30분에서 최고 전화율을 나타낸 후 도리어 전화율이 감소하는 현상을 나타내고있다. 이와 같은 현상은 4.1, 4.2에서 이미 설명한 바와 같이 $(\text{NH}_4)_2\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ 의 생성반응이 반응온도에 따른 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 의 분해속도에 전적으로 의존하기 때문으로서 본 실험의 반응조건으로서는 비교적 저온인 400°C의 경우, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 의 분해속도가 비교적 느려 최고전화율이 반응시간 90분에서 나타나는 반면 비교적 고온인 450°C의 경우는 30분에서 최고전화율이 나타난 것으로 사료된다. 이러한 현상은 Mn과 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 의 반응계의 특성으로 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 을 황산화제로 사용하는 다른 여러 연구와 모두 일치되는 현상이다.

5. 결 론

이상의 실험과 고찰을 통하여 폐 망간전지의 음극합체와 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 의 반응에 대하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 폐 망간전지 음극합체(depolarizing mixture)속의 MnO_2 와 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 의 반응은 반응온도에 따라 단계별로 진행되며 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 를 이용하여 폐 망간전지 음극합체속의 Mn성분을 효과적으로 분리할 수 있다.
2. 반응온도와 전화율 및 반응속도의 관계는 반응온도가 높을수록 초기 반응속도 및 그 전화율은 증

가하여 425°C에서 가장 좋은 전화율을 나타내었으며 그 이상의 온도에서는 난용성의 무수 $MnSO_4$ 의 생성으로 전화율이 감소한다.

- 황산암모늄의 양과 전화율의 관계는 반응온도 전 영역에서 황산암모늄의 양이 증가함에 따라 증가하여 폐 망간전지 음극합체 0.5 g에 대해 $(NH_4)_2SO_4$ 의 무게비 12.0에서 최고전화율을 나타낸 후 그 이상의 무게비에서는 $(NH_4)_2SO_4$ 의 자체 열분해 과정에서 발생하는 H_2O 의 양이 증가함에 따라 반응생성물의 분해가 촉진되어 물에 난용성인 $MnSO_4$ 의 생성이 용이해지기 때문에 도리어 전화율이 감소하는 현상을 나타내었다.
- 이상의 결과에서 폐 망간전지 음극합체속의 MnO_2 와 $(NH_4)_2SO_4$ 의 반응의 적정반응조건은 반응온도 425°C, 폐 망간전지 음극합체 0.5 g에 대해 $(NH_4)_2SO_4$ 의 무게비 12.0, 반응시간 60분으로 나타났으며 이때의 최고전화율은 93.5%이었다.

감 사

본 논문은 1999년도 상명대학교 자연과학연구소 학술연구조성비를 지원받아 수행된 연구로 이에 감사드립니다.

참고문헌

- C. Stevens and S. J. Wright : "Disposal of spent batteries",

Chem. & Industry, 5, 527-529 (1980).

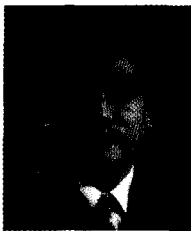
- 김영호 : "폐건전지의 자원화 기술", 제149호, 산업기술정보원 (1992).
- 이성식 : "폐건전지의 재자원화에 관한 연구", 한국폐기물학회지, 25(11), 95-102 (1991).
- 박용성, 이철태, 유영홍 : "황산암모늄에 의한 $\alpha-Al_2O_3$ 의 황산화반응", 화학공학회지, 24(4), 1-8 (1986).
- 박용성, 이철태, 유영홍 : "황산암모늄에 의한 Kaolin의 황산화반응", 화학공학회지, 25(2), 193-199 (1986).
- 서원경, 김재용, 김원배 : "중유회분으로부터 Vanadium 및 Nickel성분의 회수에 관한 연구", 화학공학회지, 28(6), 659-668 (1990).
- 이철태, 오치훈, 송연호, 엄명현 : "심해저 망간단괴의 황산암모늄 분해에 의한 유효 금속성분의 추출", 화학공학회지, 32(5), 667-679 (1994).
- W. D. Halsted : "Thermal decomposition of ammonium sulfate", J. Appl. Chem., 20 (1970).
- KS E-3005(망간 광석의 망간 분석 방법), 한국산업규격 (1996).

朴 容 成



- 1980년 고려대학교 화학공학과 학사
- 1982년 고려대학교 화학공학과 석사
- 1986년 고려대학교 화학공학과 박사
- 1988년 삼양화학공업(주) 기술개발부
- 현 재 상명대학교 공업화학과 교수

禹 濟 玩



- 1981년 한양대학교 화학공학과 학사
- 1984년 KAIST 화학공학과 석사
- 1993년 독일 Stuttgart대학 공업화학과 박사
- 1984년 럭키중앙연구소 연구원
- 1993년 한화그룹종합연구소 책임연구원
- 현 재 상명대학교 공업화학과 교수

黃 英 愛



- 1970년 서울대학교 화학과 학사
- 1975년 Univ. of Chicago 화학과 석사
- 1980년 The Ohio State Univ. 화학과 박사
- 1980년 Boston College Post Doc
- 현 재 상명대학교 화학과 교수