

폐 알칼리망간전지의 산 침출액으로부터 버네사이트(δ - MnO_2)의 제조 및 1-naphthol 제거

Preparation of Birnessite (δ - MnO_2) from Acid Leaching Solution of Spent Alkaline Manganese Batteries and Removals of 1-naphthol

엄원숙 · 이한샘 · 이동석* · 신현상†

Won-Suk Eom · Han-Saem Lee · Dong-Seok Rhee* · Hyun-Sang Shin†

서울과학기술대학교 환경공학과 · *강원대학교 환경공학과

Department of Environmental Engineering, Seoul National University of Science and Technology

*Department of Environmental Engineering, Kangwon National University

(Received October 12, 2016; Revised November 10, 2016; Accepted November 18, 2016)

Abstract : This work studies the synthesis of birnessite (δ - MnO_2), a catalyst of oxidative-coupling reactions, from the powder of spent alkaline manganese batteries (SABP, <8 mesh) and evaluate its reactivity for 1-naphthol (1-NP) removals. Manganese oxides using commercial reagents ($MnSO_4$, $MnCl_2$) and the acid birnessite (A-Bir) by McKenzie method were also synthesized, and their crystallinity and reactivity for 1-NP were compared with one another. 96% Mn and 98% Zn were extracted from SABP by acid leaching at the condition of solid/liquid (S/L) ratio 1:10 in 1.0 M H_2SO_4 + 10.5% H_2O_2 at 60°C. From the acid leaching solution, 69% (at pH 8) and 94.3% (pH>13) of Mn were separated by hydroxide precipitation. Optimal OH/Mn mixing ratio (mol/mol) for the manganese oxide (MO) synthesis by alkaline (NaOH) hydrothermal techniques was 6.0. Under this condition, the best 1-NP removal efficiency was observed and XRD analysis confirmed that the MOs are corresponding to birnessite. Kinetic constants (k , at pH 6) for the 1-NP removals of the birnessites obtained from Mn recovered at pH 8 ($Mn^{2+}(aq)$) and pH>13 ($Mn(OH)_{2(s)}$) are 0.112 and 0.106 min^{-1} , respectively, which are similar to that from $MnSO_4$ reagent (0.117 min^{-1}). The results indicated that the birnessite prepared from the SABP as a raw material could be used as an oxidative-coupling catalyst for removals of trace phenolic compounds in soil and water, and propose the recycle scheme of SAB for the birnessite synthesis.

Key Words : Spent Alkaline Battery, Acid Leaching, Mn Separation, Birnessite, Oxidative-Transformation

요약 : 본 연구에서는 폐 알칼리망간전지 분말(spent alkaline manganese battery powder, SABP <8 mesh)의 산 침출액으로부터 분리한 망간이온을 이용하여 산화-중합반응 촉매인 버네사이트를 제조하였고, 1-naphthol (1-NP)을 대상으로 페놀계 화합물의 제거 반응성을 조사하였다. 망간산화물의 결정상과 반응성은 순수 망간시약($MnSO_4$, $MnCl_2$)을 사용하여 합성한 망간산화물(manganese oxide, MOs) 및 기존의 McKenzie 합성방법에 의한 Acid birnessite (A-Bir)의 결과와도 비교 평가하였다. SABP에 존재하는 망간과 아연이온은 과산화수소 존재 하에서의 황산 침출(1.0 M H_2SO_4 + 10.5% H_2O_2 , solid/liquid (S/L)비=1/10 g/mL, 60°C)을 통해 각각 약 96%와 98% 회수하였다. 산 침출액으로부터 망간이온은 수산화물(NaOH) 침전을 통해 pH 8과 pH>13 조건에서 각각 69.0%와 94.3% 분리하였다. 1-NP 제거능을 토대로 SABP 산 침출액으로부터 알칼리(NaOH) 수열합성법에 의한 망간산화물의 제조를 위한 적정 OH/Mn 혼합비(M/M)는 6.0이었고, XRD 분석을 통해 버네사이트(δ - MnO_2) 결정상을 가짐을 확인하였다. pH 8 ($Mn^{2+}(aq)$)과 pH>13 ($Mn(OH)_{2(s)}$)에서 회수한 망간을 사용하여 얻은 망간산화물의 1-NP 제거 반응 속도(k , at pH 6)는 각각 0.112, 0.106 min^{-1} 으로서 $MnSO_4$ 시약을 사용하여 얻은 망간산화물의 결과(0.117 min^{-1})와 유사하였다. 이상의 연구를 통해 폐 알칼리망간전지 분말로부터 얻은 버네사이트는 미량 유해물질 제거를 위한 산화-중합 반응 촉매로 활용 가능성을 알 수 있었으며, 버네사이트 제조를 위한 폐 알칼리망간전지의 재활용 흐름도를 제시하였다.

주제어 : 폐 알칼리망간전지, 산 침출, 망간분리, 버네사이트, 산화-중합반응

1. 서론

지난 20년 동안 휴대용 전자제품의 수요가 급증함에 따라 건전지의 사용량과 폐기량이 지속적으로 증가하고 있다.¹⁾ 특히, 알칼리망간전지 및 망간전지(아연-이산화망간 전지)는 가장 널리 사용되는 전지로서 국내에서 발생하는 폐전지 발생량(ton)의 80% 이상을 차지한다.²⁾ 폐 알칼리 망간전지 및 망간전지에는 유가금속인 망간과 아연 함량이 각각 약 30%와 20%를 차지하며 수은, 카드뮴 등의 중금속과 전해액(NH_4Cl , $KOH/NaOH$ 등)이 포함되어 있다.^{2,3)} 따라서

매립이나 소각 시에는 이들 중금속과 전해액의 누출로 인한 환경오염을 유발할 수 있다. 이에 폐전지의 수거를 통한 유가금속의 회수와 재활용은 유효 자원의 회수와 환경보호의 측면에서 중요한 의미를 가진다. 한편, 알칼리망간전지와 망간전지는 2008년도부터 재활용의무대상 품목(EPR)으로 지정되어 수거되는 폐전지는 전량 재활용되고 있다. 그러나 비교적 저가의 금속들(망간, 아연 등)로 이루어진 폐 알칼리망간전지 및 망간 전지는 리튬(Li), 코발트(Co) 등을 포함하는 리튬 이온전지 등에 비교하여 유가금속 회수 자체에 따른 경제성이 충분히 높지 않다.^{1,4)} 따라서 폐 알칼

† Corresponding author E-mail: hyuns@seoultech.ac.kr Tel: 02-970-6625 Fax: 02-971-5776

리 망간전지 및 망간전지 재활용 산업의 경쟁력을 높이기 위해서는 회수와 처리비용을 상회하는 다양한 고부가가치 제품으로의 재활용 기술 개발이 필요하다.

폐 알칼리망간전지 및 망간전지의 재활용 연구는 기존에 물리적 분리(파쇄, 자력선별, 입도분리 등)에 이은 혼합금속 분말의 페인트 안료,⁵⁾ 벽돌의 색소⁶⁾ 등으로의 단순 활용에서 근래에는 물리·화학적 처리를 통한 아연과 망간의 분리 회수에 이은 다 기능제품으로의 재활용 연구가 활발하게 진행되고 있다.³⁾ 예로서, 용출된 아연을 이용한 산화아연(ZnO) 나노입자의 제조,⁷⁾ 망간이온의 전기분해를 통한 전기 양극물질로의 재생,⁸⁾ 유해 중금속 제거를 위한 이산화망간(MnO₂)의 제조,³⁾ 전기와 자성재료 원료로서의 Mn-Zn 페라이트 제조⁹⁾ 등이 보고되고 있다. 특히, 최근 들어 Duan 등¹⁰⁾은 폐전지로부터 회수한 이산화망간이 polyaniline과 흑연 존재 하에서 나노 복합체(composites)를 형성함으로써 보다 경제적 가치가 높은 초용량 콘덴서(super-capacitor)의 제조에 활용 가능성을 보고한 바 있다. 이러한 연구결과는 폐 알칼리망간전지 및 망간전지에서 회수한 이산화망간, Mn-Zn 페라이트 등이 고부가가치 제품으로 재활용 가능성을 제시한다. 특히 망간이온은 합성조건의 조절을 통해 다양한 결정상과 구조를 가진 이산화망간으로의 전환이 용이하다는 점에서 보다 다양한 분야에서의 재활용 연구가 기대된다.^{3,11)}

본 연구에서는 폐 알칼리망간전지를 대상으로 산화-중합 반응 촉매로 사용 가능한 이산화망간인 버네사이트(birnessite, δ-MnO₂)의 제조와 활용 가능성을 조사하였다. 버네사이트는 높은 비표면적과 낮은 영전하점(point of zero charge, PZC)을 가지며 금속이온과의 높은 흡착능 뿐 아니라, 페놀과 아닐린계의 작용기를 가지는 다양한 유기화합물에 대해 높은 산화력($E^0 = 1.23 \text{ V}$)을 가지며 비 생물학적 산화-중합(oxidative-coupling)반응의 촉매로 활용 가능하다¹²⁾ 특히, 미량유해물질은 버네사이트를 매개로 산화-중합에 의한 고분자화를 통해 독성이 저감되며, 기존 고도산화방식보다 경제적으로 적용 가능성이 제시되면서 근래에는 농약, 항생제 등 다양한 종류의 미량 난분해성 유기물 제거에 적용되고 있다.^{12,13)} 또한 Zhang 등¹⁴⁾은 다양한 이산화망간 결정상을 대상으로 포름알데히드 제거효율 비교 연구에서 버네사이트가 고가의 회귀금속을 대체할 수 있는 촉매제임을 제시한 바 있으며, Chen 등¹⁵⁾ 및 Yang and Wang¹⁶⁾은 버네사이트가 고성능의 팔면체 분자체(Octahedral Molecular Sieve, OMS)를 포함하여 산업적으로 유용한 다양한 망간산화물의 제조에 전구체로서 활용 가능성을 보고하였다. 그러나 이들 연구는 대부분 순수망간시약을 이용한 것으로서 아직까지 폐 전지로부터 회수한 망간을 이용한 버네사이트의 합성에 대한 연구는 보고된 바 없다.

본 연구에서는 폐 망간전지에 비교해 망간함량이 높은 폐 알칼리망간전지 분말(spent alkaline manganese battery powder, SABP)을 대상으로 산 용출과 침전법을 적용한 망간이온의 분리와 회수 및 적정 버네사이트 합성조건을 조사하였다. 또한 1-naphthol (1-NP)을 대상으로 합성 버네사이트의 반응

성을 조사하였고 기존의 순수 시약을 이용한 합성 버네사이트와 비교 평가하였다. 1-NP는 나프탈렌(naphthalene)의 주요 분해산물로서 염료, 의약품 플라스틱, 합성고무 제조 시 배출되고 있으며 나프탈렌에 해당하는 독성을 가진다.¹⁷⁾ 또한 1-NP는 치환된 -OH기에 의해 용해도가 높아 토양 및 수 환경 중에서의 이동성이 높아 관심의 대상이 된다.

2. 실험 재료 및 방법

2.1. 폐 전지분말 및 침출 시료

본 실험에 사용한 폐 알칼리 망간전지는 서울시 N구의 가정용 수거함에 수거된 폐전지(AA size)를 제조사 구분 없이 분류한 후 사용하였다. 폐전지는 실험실에서 파쇄와 2 mm 체가름을 통해 탄소봉과 외피 및 플라스틱 등을 제거한 후 망간과 아연이 농축된 8 mesh 이하(< 500 μm)의 분쇄시료를 사용하였다.^{2,3)} 시료는 사용에 앞서 초순수를 이용하여 전해질을 세척하였고 105°C에서 4시간 건조하여 분말상태로 얻었다. 회수된 폐 알칼리망간전지 분말(SABP)의 함량은 전체 폐전지 무게(g)의 53.1% (wt)에 해당하였다. 이외 금속성 외피가 31%, 전해질 9%를 차지하였고 플라스틱 등 기타부분이 전체 무게의 약 7%를 차지하였다, SABP의 화학적 성분비는 왕수(aqua regia)분해 후 원자흡광기(Atomic Absorption Spectroscopy (AAS), Thermo Elemental, UK/Solar AAS-M6)를 사용하여 분석하였다. 그 결과 성분비(wt%)는 망간 32.1, Zn 19.6, Fe 0.1, Ni 0.3 등이었고 유해중금속인 Cd은 불검출로서 기존 문헌결과와 유사하였다.³⁾ 망간 SBAP로부터의 망간과 아연 침출액 시료는 Sayiland 등³⁾ 및 Shin 등²⁾의 제안을 토대로 황산/과산화수소(H₂SO₄/H₂O₂) 침출법을 사용하여 확보하였다. 침출 실험은 Fig. 1과 같이 1 L 용량의 파이렉스 반응조에서 SBAP 입자 10 g을 일정 농도의 H₂SO₄ (98%)와 H₂O₂ (35%) 용액 100 mL (S/L = 1/10)에 주입한 후 반응온도 60°C에서 교반속도 250 rpm으로 1시간 동안 진행시켰다. 황산 침출액은 반응 후 GF/C필터를 이용하여 분리였으며, 침출액에 존재하는 망간과 아연의 함량은 AAS로 분석하였다.

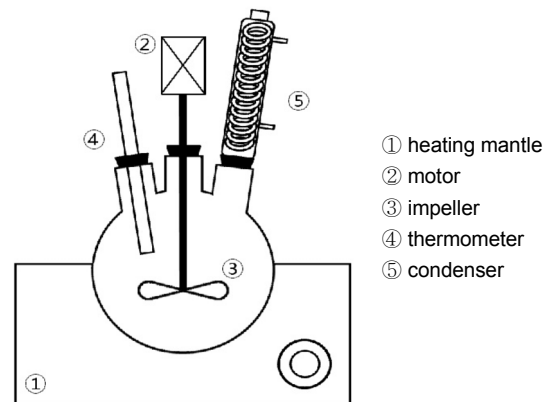


Fig. 1. Schematic diagram of acid digestion apparatus.

2.2. 실험 및 분석방법

침출액으로부터 Mn 이온의 분리는 NaOH를 사용한 수산화물 침전법을 적용하였다.¹⁸⁾ 적정 pH 설정 실험은 20 mL 용량의 serum bottle에 폐전지 침출액 10 mL (in 1.0 M H₂SO₄)을 넣은 후 4.0 M NaOH를 첨가하여 pH 2에서 14까지 조정 한 후, 90분 동안 교반(at 200 rpm)하여 수행하였다. 각 pH 조건에서의 상등액은 GF/C필터를 이용하여 침전물과 분리 하였고, 상등액에 존재하는 망간과 아연의 농도는 AAS로 분석하였다.

분리된 망간이온으로부터 망간산화물의 합성은 알칼리 수열합성법(산화법)을 적용하였다.^{16,19)} 합성은 Feng 등¹⁹⁾이 MnCl₂를 대상으로 제시한 조건을 토대로 폐전지 황산 침출액의 매질(SO₄²⁻)을 고려하여 순수시약(MnSO₄, MnCl₂) 및 SABP 분리 망간을 대상으로 수행하였다. 요약하면, (i) 0.5 M ~ 2.0 M MnSO₄ 또는 0.5 M MnCl₂ 200 mL에 6.0 M NaOH, 250 mL(즉, 부피비 = 4:5)를 넣고 5분 동안 교반하여 혼합한다. 이때 반응용액은 10°C 이하를 유지한다. (ii) 반응용액의 온도를 다시 실온(25°C)로 조정 한 후, 5시간 동안 O₂ (flow rate 2.0 L/min)를 주입하면서 450 rpm으로 교반한다. (iii) 생성된 침전물 입자는 원심분리기(2.5 × 10⁴ g, Hanil, supra 25 K)를 이용하여 세척액의 pH가 9 이하로 떨어질 때까지 초순수(DW)로 세척한다. (iv) 세척 후 침전물 입자는 동결건조기(-40°C, Samwon, SFDSF12)에서 건조하여 최종 분말상태의 시료(즉, 망간산화물)를 얻는다. 대조군(control)은 McKenzie에 의해 제시된 기존의 버네사이트 합성에 널리 사용되는 산 수열합성법(환원법)을 통해 합성하였다.²⁰⁾ McKenzie 방법으로 합성한 버네사이트(Acid birnessite, A-Bir)의 비표면적 값은 BET-N₂ 가스 흡착법으로 측정 한 결과 44.37 m²/g이었다.²¹⁾ 망간산화물의 결정상은 XRD (X-ray diffractometer)을 이용하여 분석하였다. XRD 분석은 고온 분말상태의 망간산화물 시료와 내부표준물질 Ni를 20 : 1 비율로 섞어서 측정용 유리 셀 표면에 부착시킨 후, XRD (Philips, expert-system)을 사용하여 수행하였다. 측정조건은 Cu-Kα, 40 kV, 30 mA의 광원세기에서 step size 0.02, 주사속도 5°/min, 주사범위(2θ)는 5°~80°이었다.

망간산화물과 1-Naphthol (1-NP)와의 반응실험은 20 mL 용량의 serum bottle를 사용하여 회분식(batch test)으로 수행하였다. 반응용액은 1-NP 40 mg/L (at pH 6.0)을 serum bottle에 20 mL씩 채운 후 망간산화물 3.0 g/L (at pH 6.0)를 첨가하여 조제하였다. 반응용액의 pH는 NaOH와 HCl를 이용하여 조절하였다. 제조된 반응용액은 반응용기를 테플론 재질의 격막 및 알루미늄 캡으로 완전히 밀봉한 후 알루미늄 박으로 빛을 차단한 뒤 회전식 교반기(FINEPCR®, AG)를 이용해 30 rpm를 유지하여 교반하였다. 교반 개시 후 반응 시간에 따라 시료를 채취하고, 0.5 μm disk-type syringe filter (PTFE, Roshi Kaisha, Ltd)로 여과한 후 여액을 곧바로 HPLC를 사용하여 분석하였다. 반응여액에 대한 분석은 영린기기 (ACME 9000)의 HPLC 및 Waters사(Sunfire®)의 C18 4.6 × 150 mm (5 μm particle size) 역상컬럼을 사용하여 분석하였

다. 이동상은 (90% 1 mM Oxalic acid, 10% acetonitrile)의 유량은 1.0 mL/min으로 하였으며, 60 μL의 시료를 주입하여 254 nm의 UV 검출기를 이용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 폐전지 분말(SABP)로부터 망간과 아연 침출

Table 1은 침출액의 황산 농도에 따른 SABP로부터의 망간과 아연이온의 침출 농도를 나타낸 것이다. 황산의 농도 범위는 고액 비(S/L, g/mL) 10에서 0.5~3.0 M를 적용하였다. 망간과 아연 이온의 침출은 Table 1에서 볼 수 있듯이 황산 농도가 증가하면서 일정하게 증가하다가 황산 농도 1.0 M 이상에서는 일정한 침출 농도를 나타냈다. 황산 농도 1.0 M에서의 아연 침출 농도는 95.9%로 높았다. 그러나 망간이온의 경우 40.7%로 상대적으로 낮은 침출률을 보였다. 이는 SABP에 존재하는 미 반응 음극(anode) 물질인 이산화 망간(MnO_{2(s)})이 황산에 의해 용해되지 않기 때문이며,³⁾ 기존 문헌에서의 폐 알칼리망간 또는 망간전지의 중금속 산 침출을 결과(Mn 30~40%, Zn > 90%)와도 일치한다.²⁾ 이에 망간의 침출율을 높이기 위하여 환원제인 과산화수소(35% H₂O₂)를 첨가하였다. Table 2는 1.0 M 황산농도에서 과산화수소 첨가량(w/w, %)에 따른 망간과 아연의 침출 농도를 나타낸 것이다. 과산화수소 첨가량이 증가하면서 금속이온의 용출량이 완만하게 증가했다. 과산화수소 10.5% (v/v) 첨가 시 망간의 침출율은 95.9%로 과산화수소를 첨가하지 않았을 때(40.7) 보다 약 2.3배 이상 증가했다. 이는 SABP에 잔류하는 이산화망간(E⁰ = 1.224)이 과산화수소(E⁰ = -0.295)에 의해 황산에 침출 가능한 망간이온(Mn²⁺)으로 환원되었기 때문이다.^{2,3)} 이러한 결과는 SABP의 산 침출 시 잔류하는 고형물질(non-digested solid residues)의 함량 비교를 통해서도 확인할 수 있다. 즉, 황산 단독 침출 반응 시(1.0 M H₂SO₄)

Table 1. Metal ion concentrations (g/L) in the acid leaching solution and non-digested solid residues at different sulfuric acid concentration from the spent alkaline battery powder (SABP, 10 g)

H ₂ SO ₄ concentration (mol/L)	Solid residue (g)	Metal concentration ^{a)}			
		Mn		Zn	
		g/L	recovery (%) ^{b)}	g/L	recovery (%)
0.2	7.5±0.6	2.86±0.28	8.9	10.68±1.51	54.5
0.5	6.2±0.5	10.34±1.73	32.2	16.82±3.51	85.8
1.0	6.2±0.5	13.06±3.23	40.7	18.80±3.54	95.9
2.0	6.1±0.4	13.55±2.87	42.2	19.07±4.88	97.3
3.0	5.9±0.6	12.97±3.71	40.4	18.72±4.16	95.5

a) Experimental conditions: S/L (g/mL) = 1/10, reaction time 60 min., stir speed 250 rpm at 60°C

b) Calculated using the results of chemical compositions of SABP, which are 32.1 g/L of Mn and 19.6 g/L of Zn (with non-digested solid residue, <0.2 g).

Table 2. Metal ion concentrations (g/L) in the reductive acid leaching solution and non-digested solid residues at different hydrogen peroxide concentration from the spent alkaline battery powder (SABP, 10 g)

H ₂ O ₂ added in 1.0 M H ₂ SO ₄ (%)	Solid residue (g)	Recovered metal concentration (g) ^{a)}			
		Mn		Zn	
		g/L	recovery (%) ^{b)}	g/L	recovery (%) ^{b)}
3.5	1.2±0.2	25.23±2.03	78.6	19.03±1.72	97.1
7.0	0.6±0.1	29.66±2.24	92.4	19.19±1.50	97.9
10.5	0.5±0.1	30.78±2.87	95.9	19.17±1.63	97.8
14.0	0.4±0.1	31.01±2.36	96.6	19.21±1.67	98.0

^{a)} Experimental conditions: S/L (g/mL) = 1/10, reaction time 60 min., stir speed 250 rpm at 60°C

^{b)} Calculated using the results of chemical compositions of SABP, which are 32.1 g/L of Mn and 19.6 g/L of Zn (with non-digested solid residue, 0.2 g).

에는 페 알칼리 망간전지 분말(10 g) 중 잔류 고형물질의 함량이 6.2 g이었으나, 과산화수소 첨가 후에는 0.5 g으로 감소하였다. 따라서 황산/과산화수소(1.0 M H₂SO₄ + 10.5% H₂O₂, S/L=1/10 g/mL) 침출을 통해 SABP에 존재하는 망간과 아연이온을 각각 약 96%와 98% 회수 가능함을 확인하였다.

3.2. 산 침출액 중 망간과 아연의 분리

산 침출액에 존재하는 망간과 아연을 선택적으로 분리 회수하기 위한 방법으로는 수산화물(NaOH) 침전법을 적용하였다.^{2,18)} Fig. 2는 황산 침출액(Mn, 30.18 g/L; Zn, 19.17 g/L in 1.0 M H₂SO₄)을 대상으로 NaOH (4.0 M)의 첨가를 통해 pH 2~14 영역에서 얻은 망간과 아연의 침전율(%)을 도시한 것이다. 망간과 아연 모두 pH 4 이상 증가하면서 침전율이 증가하였다. 망간이온의 침전율(%)은 pH 6~10 영역에서의 7.3에서 98.0으로 급격히 증가하였고 이후의 pH (>10) 영역에서는 99% 이상의 일정한 침전율을 유지하였다. 반면, 아

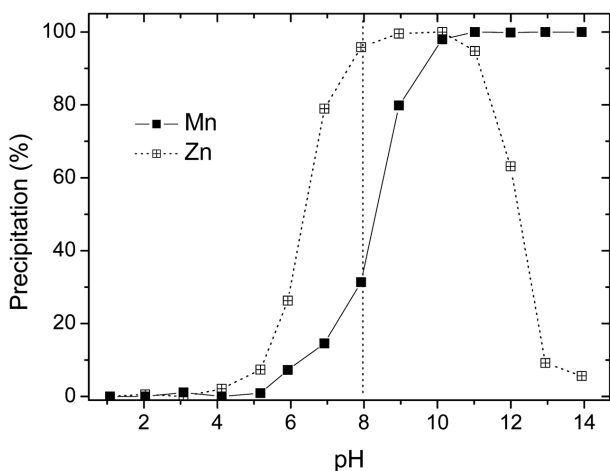
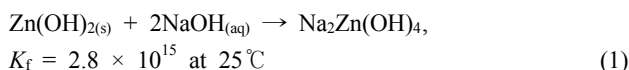


Fig. 2. Precipitation of Mn and Zn in the acid leaching solution of the spent alkaline manganese battery powder (Mn = 32.1 g/L, Zn = 19.6 g/L in 1.0 M H₂SO₄) as a function of solution pH values.

연은 pH 5~8 영역에서의 침전율(%)이 7.4에서 95.8로 급격히 증가하였으나 pH 11 이상에서 다시 감소하기 시작하여 pH 13 이상에서는 약 6% 이하의 수준으로 침전율이 낮아졌다. 이는 기존 문헌 결과와도 일치하는 것으로서 pH >11 영역에서는 아연의 수산화 침전물(Zn(OH)_{2(s)})이 용액 내 과량의 수산기(OH⁻)와의 착화합(complex) 반응을 통해 다음 반응과 같이 아연산 나트륨(sodium zincate, Na₂Zn(OH)₄)을 형성하면서 재 용해되었기 때문으로 해석할 수 있다.¹⁸⁾



이러한 pH 영역에 따른 망간과 아연의 침전율 차이를 이용하여 두 이온을 선택적으로 분리하였다. pH >13 영역에서는 여과를 통해 상등액의 아연(Zn(OH)_{2(s)})과 분리된 망간 침전물(즉, Mn(OH)_{2(s)}) 회수하였다. 또한 Fig. 2에서 볼 수 있듯이 pH 8에서는 대부분의 아연(96.3%)이 침전되는 반면 망간은 일부(31.4%)가 침전물(Zn(OH)_{2(s)}·Mn(OH)_{2(s)})을 형성한다. 따라서 pH 8의 상등액에는 다량의 망간이온(MnSO_{4(aq)}, 약 69%)이 잔류하며 아연은 미량(ZnSO_{4(aq)}, ~3.7%) 존재한다. 따라서 본 연구에서는 pH 8의 상등액에 존재하는 망간이온도 여과를 통해 회수하였고, pH 13에서의 Mn(OH)_{2(s)} 이용 결과와 비교하였다. 한편, pH 8에서의 공침 수산화물은 아연과 망간이 3.05의 질량비(즉, Zn/Mn, g/g)로 이루어진 금속 혼합물로서, Mn-Zn 페라이트 제조 원료로의 재활용이 가능할 것으로 판단된다.^{22,23)} 예로서, Xi 등²²⁾은 페 망간전지의 산 침출액을 대상으로 Mn_{0.6}Zn_{0.4}Fe₂O₄의 조성비를 가지는 페라이트를 얻었고 공침을 위한 적정 pH는 7~7.5 영역임을 제안한 바 있다. Tu 등⁹⁾도 페 망간전지 산 침출액으로부터 스피넬 구조를 가지는 연질 Mn-Zn 페라이트를 제조하였고 자성 재료로 활용 가능함을 보고하였다. 이상의 결과로부터 적정 pH 조절을 통해 망간과 아연의 선택 분리가 가능함을 확인하였고, 본 연구에서는 SABP의 산 침출액으로부터 94% 이상의 Mn(OH)_{2(s)} (at pH >13) 및 약 69%의 MnSO_{4(aq)} (at pH 8)의 회수가 가능하였다.

3.3. 망간이온을 이용한 버네사이트의 합성

산화방법(oxidation of pyrochroite using oxygen, OPO)에서의 버네사이트 합성은 망간이온과 NaOH의 혼합 몰(mol) 비 및 주반응에 참여하지 않는 SO₄²⁻, Cl⁻ 등의 이온의 영향을 받는다.^{16,19,24)} 이에 적정 합성 조건의 도출을 위해 망간 시약(MnSO₄)을 사용 NaOH 혼합비(OH/Mn, M/M)가 합성 버네사이트의 반응성에 미치는 영향을 조사하였다. Fig. 3은 각 합성 조건에서의 얻은 망간산화물을 대상으로 반응 시간에 따른 1-NP의 제거율을 비교한 결과이다. 비교를 위하여 Feng and Liu 등¹⁹⁾이 MnCl₂를 출발물질로 하여 제시한 합성조건(OH/Mn = 11)의 결과도 함께 도시하였다. 1-NP의 제거율은 OH/Mn 혼합비(M/M) 6.0에서 얻은 MO₆에서 가장 높았으며, 이후 OH/Mn의 혼합비가 증가할수록 감소

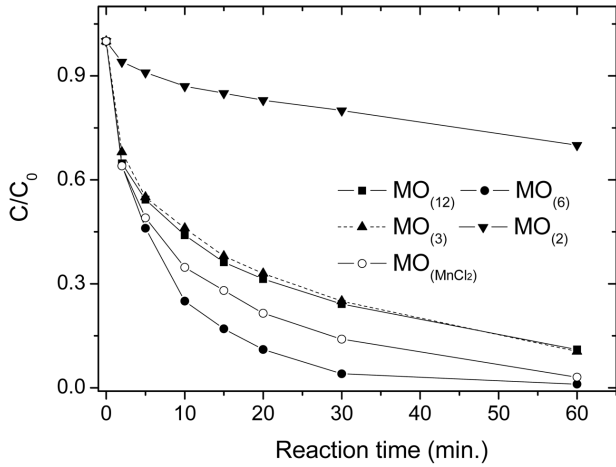


Fig. 3. Disappearance of 1-NP in aqueous solution by manganese oxides (MOs) prepared at different OH/Mn ratios (M/M) (experimental conditions: 40 mg/L 1-NP, 3.0 g/L Mn oxides at 20°C in the dark).

Table 3. Summary of kinetic constants for the oxidative transformation of 1-NP by Mn oxides

	Manganese oxides (OH/Mn ratio, M/M)				
	MO ₍₂₎ ^{a)}	MO ₍₃₎	MO ₍₆₎	MO ₍₁₂₎	MO _(MnCl₂) ^{b)}
$k_{int} (\times 10^{-2}, \text{min}^{-1})$	0.53±0.06	5.5±0.3	11.7±0.5	5.4±0.4	7.3±0.3
r^2	0.96	0.97	0.98	0.97	0.98
$t_{1/2}$ (min)	138.6	12.6	5.9	12.8	9.5
1-NP (40.0 mg/L)					
	A-Bir ^{c)}	MO _(pH8)	MO _(pH13)	MO _(initial) ^{d)}	SABP ^{e)}
$k_{int} (\times 10^{-2}, \text{min}^{-1})$	20.5±1.9	11.2±0.6	10.6±0.5	0.46±0.04	0.99±0.06
r^2	0.99	0.99	0.99	0.98	0.97
$t_{1/2}$ (min)	3.4	6.2	6.5	150.6	70.0

^{a)} The parenthesis display the mole ratio of NaOH to MnSO₄ (e.g., OH/Mn)

^{b)} Synthesized in the same condition as those applied by Feng, et al.²⁴⁾

^{c)} Acid birnessite synthesized by reduction of KMnO₄ in HCl (McKenze, 1971)²⁰⁾

^{d)} Synthesized from the initial leaching solution of SABP (in 1.0 M H₂SO₄) before Mn and Zn separation

^{e)} Powder of spent alkaline batteries

하였다. MO₍₆₎에서는 반응 30분 경과 후 1-NP 95% 이상의 1-NP 제거율을 보였다. 보다 정량적인 비교를 위해 반응속도 상수를 도출하였고, 그 결과는 Table 3에 제시하였다. 1-NP의 제거는 유사 1차 반응 속도식($r^2 = 0.95\sim 0.99$)을 따랐으며, 도출한 반응속도 상수($\times 10^{-2}, \text{min}^{-1}$)는 MO₍₆₎ (11.7) >> MO_(MnCl₂) (7.3) > MO₍₃₎ ≈ MO₍₁₂₎ (~5.5) > MO₍₂₎ (0.53)의 순이었다. MO₍₆₎가 MO₍₃₎ 보다 약 2배 이상 높은 1-NP 제거 반응성을 보였으며, 기존 Feng and Liu 등¹⁹⁾이 제시한 조건 (즉, MO_(MnCl₂)) 보다도 약 1.6배 높았다. 이로부터 본 연구에서의 폐누계 화합물 제거를 위한 망간산화물 합성의 적정 NaOH/MnSO₄ 혼합비 조건은 6.0 (mol/mol)임을 알 수 있

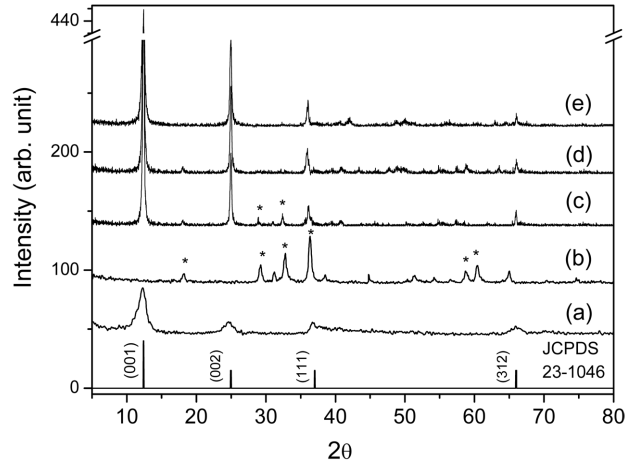


Fig. 4. XRD patterns of (a) acid birnessites (A-Bir) and manganese oxides prepared using (b) the initial leaching solution of SABP (MO_(initial)), (c) Mn(OH)_{2(s)} at pH 13 (MO_(pH 13)) and (d) MO₍₆₎ from MnSO₄ reagent.

었으며, XRD 분석결과 생성된 망간산화물의 결정상은 버네사이트에 해당함을 확인하였다(Fig. 4).

이상에서 도출한 OH/Mn 혼합비 조건에서 SABP에서 분리한 망간을 사용 망간산화물을 합성하였다. 합성은 pH 13에서 얻은 망간침전물(Mn(OH)_{2(s)}) 및 pH 8에서 분리한 망간이온(Mn²⁺_(aq))를 사용하였다. 비교를 위하여 기존 McKenzie 방법²⁰⁾으로 얻은 망간산화물(A-Bir)(Fig. 4(a)) 및 선택 분리 이전의 SABP 침출액을 사용하여 합성한 결과(Fig. 4(b))도 함께 제시하였다. 그 결과, MO_(pH8)과 MO_(pH13)은 MnSO₄시약을 사용하여 합성한 MO₍₆₎와 유사한 XRD 피크 패턴을 나타냈다. 피크 위치 동정 결과 주요 결정상은 A-Bir와 같은 버네사이트(δ -MnO₂)에 해당하였다. 차이점으로는 A-Bir와 달리 망간(Mn(II))의 산화로 얻은 버네사이트(즉, MOs)는 모두 예리한 피크 모양을 나타냈다. 이는 MOs 입자가 상대적으로 높은 결정성(crystallinity)을 가짐을 의미한다.^{16,24)} 이는 BET 법으로 측정된 비표면적 값(g/m³)의 비교에서도 확인할 수 있다. 비정질 구조를 가진 A-Bir는 44.37 g/m³의 높은 비표면적을 나타낸 반면, SABP 침출액을 사용 알칼리수열합성법으로 얻은 MO_(pH8)과 MO_(pH13)은 각각 31.5와 33.2 g/m³로 낮은 비표면적 값을 나타냈다. 한편, 망간과 아연의 분리 이전의 SABP 산 침출액에서 얻은 MO_(initial)은 주요 결정상으로 하우스마나이트(hausmanite) 피크를 보였다. 이러한 결과는 기존 문헌에서의 결과와도 일치하는 것으로서 알칼리 조건에서의 Mn²⁺_(aq)의 산화로 얻은 합성 버네사이트(즉, MOs)는 산소의 영향이외에 불순물의 존재로 인한 부반응의 영향을 쉽게 받으며, 그 결과로 하우스마나이트를 주로 생성하는 것으로 보고하였다.^{19,25)} 한편, MOs 중에는 MO_(pH13)에서 하우스마나이트의 피크가 약하게 관찰되었다. 이는 MO_(pH13)가 MO_(pH8) 및 MO_(MnCl₂)와는 달리 침전물 상태(Mn(OH)_{2(s)})로 회수하여 사용함에 따라 반응 초기 충분한 산소의 공급이 이루어지지 않았기 때문으로 판단되며,²⁵⁾

순도 제고를 위해서는 황산에의 재 용해 후 합성의 추가과정이 도움이 될 것으로 판단된다.

3.4. 1-NP과의 반응성 평가

Fig. 5는 폐전지로부터 얻은 버네사이트(MOs)의 반응성 평가를 위해 1-NP (40 mg/L)을 대상으로 반응시간에 따른 제거율을 나타낸 결과이다. 비교를 위해 A-Bir, SABP 자체의 결과도 함께 도시하였다. 망간산화물에 의한 1-NP의 제거는 모두 유사-1차 반응식($r_2 = 0.95 \sim 0.99$)을 따랐으며 도출한 반응속도 상수는 Table 3에 제시하였다. $MO_{(pH13)}$ 과 $MO_{(8)}$ 의 반응속도 상수(k)는 각각 0.106 와 0.112 min^{-1} 로서 망간 시약으로부터 합성한 $MO_{(6)}$ (0.117 min^{-1})와 유사하였다. 반면, SABP 자체 및 $MO_{(initial)}$ 의 1-NP 제거 반응속도 상수(k)는 0.0046 min^{-1} 으로서 반응성이 낮았다. 이는 산화-환원 반응

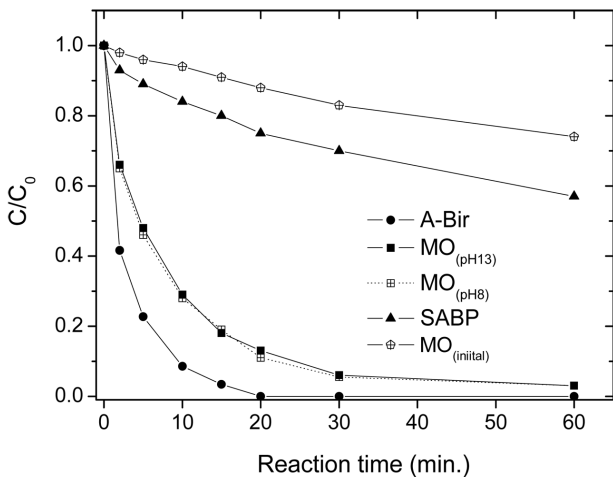


Fig. 5. Comparison of 1-NP disappearance in aqueous solution by different manganese oxide samples prepared in this study (Experimental conditions: 40 mg/L 1-NP, 3.0 g/L MOs at 20°C in the dark).

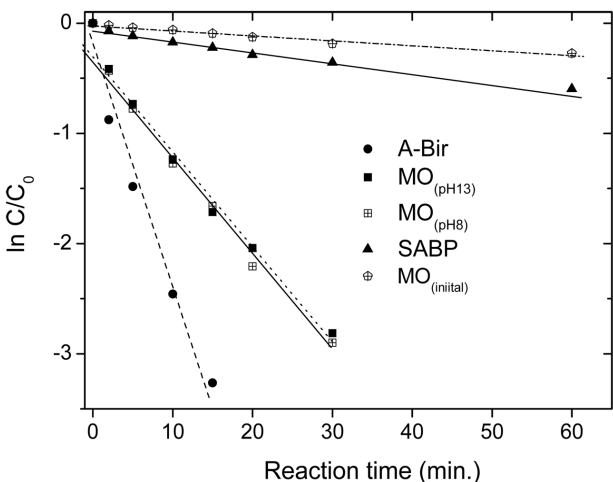


Fig. 6. Pseudo first-order plot of 1-NP removals by the different manganese oxide samples prepared in this study (same experimental as Fig. 5).

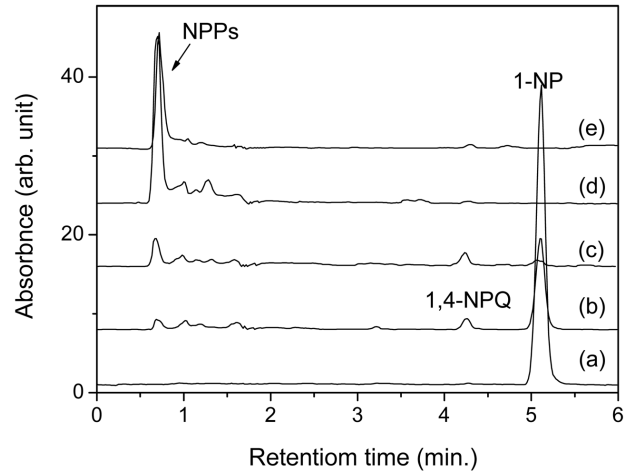


Fig. 7. HPLC chromatogram of (a) 1-NP and its reaction product with respect to reaction time of (b) 30 min., (c) 60 min., (d) 12 hr by $MO_{(pH8)}$ and (e) 12 hr by A-Bir.

촉매로서의 SABP의 재활용을 위해서는 망간이온의 침출 분리가 필요하며, pH 13에서의 수산화망간($Mn(OH)_2(s)$)과 pH 8에서 분리한 망간이온($Mn^{2+}_{(aq)}$)은 모두 순수 시약($MnSO_4(aq)$)과 동등한 수준의 망간산화물 합성 원료로 재활용 가능함을 의미한다. 한편, 기존에 산화-중합 반응 촉매로 널리 연구된 A-Bir ($k = 21.6 \text{ min}^{-1}$)와 비교해 MOs의 반응성이 낮게 나타났다. 이는 두 버네사이트 입자의 비표면적의 차이에 기인한 것으로 해석할 수 있다. 즉, 버네사이트를 매개로 한 산화-중합 반응이 입자표면의 유기물의 흡착에 의한 전자 전달 반응을 통해 시발됨을 고려할 때, 보다 높은 비표면적을 가지는 A-Bir가 SABP 침출액을 사용 알칼리수열합성법으로 얻은 MOs에 비교해 초기 반응속도에서 유리함을 알 수 있다(비표면적, $44.3 \text{ vs. } 32 \sim 33 \text{ g/m}^3$).^{12,21} 따라서 MOs를 사용하는 경우 충분한 반응시간을 부여함으로써 A-Bir와 유사한 제거율 (>98%)을 확보할 수 있음을 알 수 있다. Fig. 7은 이상의 MOs에 의한 1-NP의 제거가 산화-중합 반응에 의한 것임을 확인하기 위하여 반응 상등액을 대상으로 얻은 HPLC 크로마토그램을 나타낸 것이다. 분석결과, 머무름 시간(RT) 5.1분에서의 1-NP 피크가 제거되면서 반응 60분 후 (Fig. 7(c)) 대부분 사라지는 반면, RT 0.7분에서의 반응생성물 피크가 일정하게 증가하였다. 이는 본 연구에서의 A-Bir (Fig. 7(e)) 및 기존 문헌 결과²¹⁾와도 일치하는 것으로서 $MO_{(pH8)}$ 에서 생성되는 반응산물은 A-Bir와 유사한 중합체 생성물임을 제시한다. 앞서 LC/MS 분석을 통해 A-Bir에 의한 1-NP 반응생성물은 분자량 400~1,000 daltons (Da)의 친수성 고분자 물질(naphthol polymerization products, NPPs)에 해당함을 밝힌 바 있다.²¹⁾ $MO_{(pH13)}$ 에서도 유사한 결과 보였으며, 이로부터 폐전지로부터 얻은 MOs가 미량 유해물질의 산화-중합 반응을 통한 제거에 반응재로 사용될 수 있음을 알 수 있다.

Fig. 8은 이상의 결과를 토대로 SABP의 버네사이트 합성 원료로의 재활용 흐름도를 나타낸 것이다. 주요 과정은 환

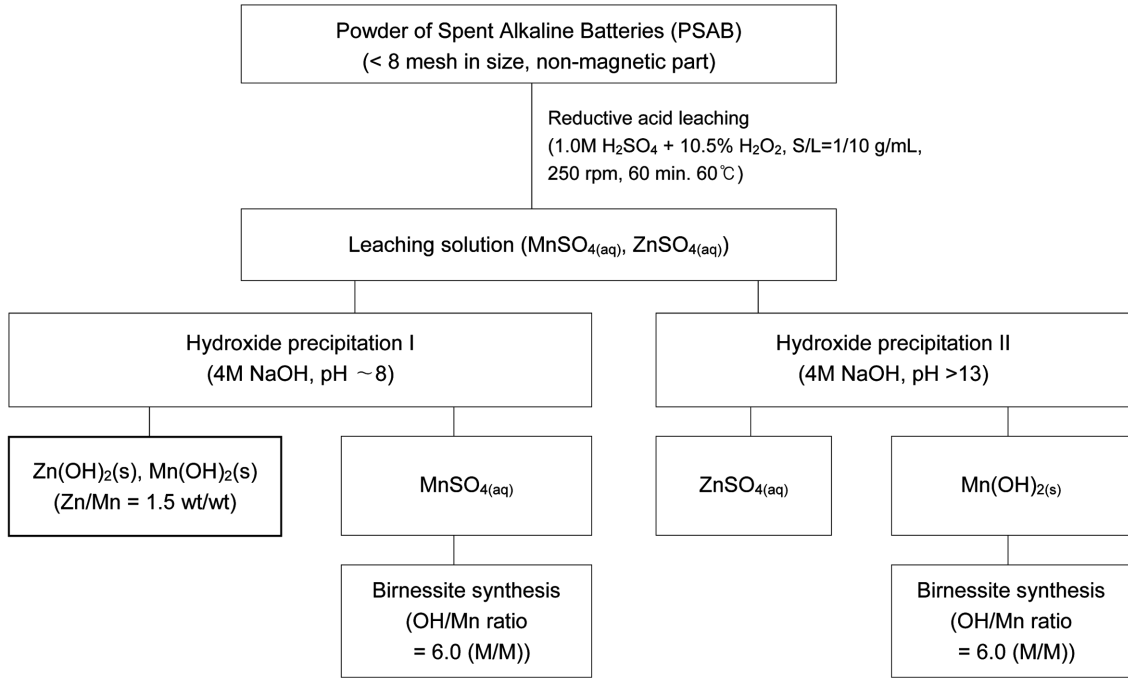


Fig. 8. Recycling scheme and products for spend alkaline battery proposed in this study.

원 조건에서의 산 침출(1.0 M H₂SO₄ + 10.5% H₂O₂, S/L = 1/10 g/mL)에 이은 수산화물 침전(4 M NaOH)을 통한 망간의 분리 및 알칼리 수열합성(OH/Mn = 6.0 M/M)을 통한 버네사이트 합성으로 이루어진다. 여기서 pH 13에서는 침출액 망간의 대부분(>98%)을 버네사이트 합성에 사용 가능하며, pH 8은 버네사이트 합성(69% Mn) 외에 아연과 망간의 공침 수산화물(Zn/Mn = 1.5 wt/wt)은 Mn-Zn 페라이트 원료(31%)로의 활용이 가능하다.

4. 결론

폐 전지의 재활용은 유가금속의 회수를 통한 자원 재활용 및 폐기에 따른 환경오염의 예방 측면에서 중요한 의미를 가진다. 폐 전지 재활용 산업의 활성화를 위해서는 폐 전지 수거와 처리비용을 상회하는 다양한 고부가가치 제품의 제조기술 개발이 필요하다. 본 연구에서는 국내 폐 전지 발생량의 대부분(약 90%)을 차지하는 아연-망간 전지 중 폐 알칼리망간전지를 대상으로 산화-중합 반응 촉매로 사용 가능한 망간산화물(birnessite, δ -MnO₂)의 제조와 활성 가능성을 평가하였고, 폐 전지로부터 망간(Mn(II))의 적정 분리와 회수 및 산화방법을 적용한 버네사이트 합성에 대한 유용한 정보를 얻었다. 본 연구를 통해 얻은 주요 결과를 요약하면 다음과 같다.

1) 폐 알칼리망간전지 분말(10 g)을 대상으로 환원제로 과산화수소를 사용한 다음의 황산 침출조건(1.0 M H₂SO₄, 10.5% H₂O₂, S/L = 1/10 g/mL, 60°C) 적용을 통해 망간과

아연이온을 각각 96%와 98% 이상 침출하여 회수 가능하였다. 즉, 폐전지의 잔류 미 반응 이산화망간은 황산에 의해 용해되지 않으나 과산화수소 첨가를 통해 환원 침출됨을 확인하였다.

2) 폐 알칼리망간전지 분말의 산 침출액 중 망간은 수산화물침전법을 적용한 적정 pH 조절을 통해 약 94% (at pH > 13) 또는 69% (at pH 8) 선택 분리 가능하였다. 특히, pH 8에서는 MnSO_{4(aq)}의 형태로 회수되며, 잔류 망간(31%)은 Mn-Zn 혼합 침전물(Zn/Mn = 3/1, wt/wt)로서 페라이트 원료로 활용 가능할 것으로 판단된다.

3) 폐전지 분리 망간(Mn(II))을 이용한 버네사이트의 제조는 알칼리(NaOH) 수열합성으로 가능하며, Mn(VII) 환원법으로 얻는 기존 버네사이트(A-Bir)에 비교해 높은 결정성을 가짐을 확인하였다. 1-NP에 대한 버네사이트의 산화-중합 반응성은 MnSO₄ 시약을 사용하여 제조한 것과 유사하였다. 이상의 연구를 통해 폐 알칼리망간전지로부터 제조한 버네사이트가 미량 유해물질의 산화-중합 반응을 통한 제거에 반응재로 재활용 가능성을 알 수 있었으며, 버네사이트 제조원료로서의 폐 알칼리망간전지의 재활용 흐름도를 제시할 수 있었다.

Acknowledgement

본 연구는 서울녹색환경지원센터(SGEC) 2013년도 연구과제(과제번호 SGEC2013-0835056)로 수행되었으며, 지원에 감사드립니다.

References

1. Krekeler, M. P., Barrett, H. A., Davis, R., Burnette, C., Doran, T., Ferraro, A. and Meyer, A., "An investigation of mass and brand diversity in a spent battery recycling collection with an emphasis on spent alkaline batteries: Implications for waste management and future policy concerns," *J. Power Sources*, **203**, 222~226(2012).
2. Shin, S. M., Kang, J. G., Yang, D. H. and Sohn, J. S., "Development of metal recovery process from alkaline manganese batteries in sulfuric acid solutions," *Mater. Trans.*, **48**(2), 244~248(2007).
3. Sayiland, E., Kukrer, T., Civelekoglu, G., Ferella, F., Akcil, A., Veglio, F. and Kitis, M., "A review of technologies for the recovery of metals from spent alkaline and zinc-carbon batteries," *Hydrometallurgy*, **97**, 158~166(2009).
4. Korea Mineral Resource Information Service, <http://www.kores.net/main.do>.
5. Ozel, E., Unluturk, G. and Turan, S., "Production of brown pigments for porcelain insulator applications," *J. Eur. Ceramic Soc.*, **26**(4-5), 735~740(2006).
6. Post, J. E., "Manganese oxide minerals: crystal structures and economic and environmental significance," *Proc. Nat. Acad. Sci.*, **96**(7), 3447~3454(1999).
7. Deep, A., Kumar, K., Kumar, P., Kumar, P., Sharma, A. L., Gupta, B. and Bharadwaj, L. M., "Recovery of pure ZnO nanoparticles from spent Zn-MnO₂ alkaline batteries," *Environ. Sci. Technol.*, **45**(24), 10551-10556(2011).
8. Macolino, P., Mancini, A. L., De Michelis, I., Anton, M. S., Ilea, P. and Veglio, F., "Manganese recovering from alkaline spent batteries by ammonium peroxodisulfate," *Acta Metallurgica Slovaca*, **19**(3), 212~222(2013).
9. Gabal, M. A., Al-Luhaibi, R. S. and Al Angari, Y. M., "Mn-Zn nano-crystalline ferrites synthesized from spent Zn-C batteries using novel gelatin method," *J. Hazard. Mater.*, **246**, 227~233(2013).
10. Duan, X., Deng, J., Wang, X., Guo, J. and Liu, P., "Manufacturing conductive polyaniline/graphite nanocomposites with spent battery powder (SBP) for energy storage: A potential approach for sustainable waste management," *J. Hazard. Mater.*, **312**, 319~328(2016).
11. Walanda, D. K., Lawrance, G. A. and Donne, S. W., "Hydrothermal MnO₂: Synthesis, structure, morphology and discharge performance," *J. Power Sources*, **139**(1), 325~341(2005).
12. Dec, J. and Bollag, J. M., "Effect of various factors on dehalogenation of chlorinated phenols and anilines during oxidative coupling," *Environ. Sci. Technol.*, **29**(3), 657~663(1995).
13. Eom, W. S., Kim, S. H. and Shin, H. S., "Oxidative Transformation of Tetracycline in Aqueous Solution by Birnessite," *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, **37**(2), 73~80(2015).
14. Zhang, J., Li, Y., Wang, L., Zhang, C. and He, H., "Catalytic oxidation of formaldehyde over manganese oxides with different crystal structures," *Catal. Sci. Technol.*, **5**(4), 2305~2313(2015).
15. Chen, X., Shen, Y. F., Suib, S. L. and O'Young, C. L., "Characterization of manganese oxide octahedral molecular sieve (M-OMS-2) materials with different metal cation dopants," *Chem. Mater.*, **14**(2), 940~948(2002).
16. Yang, D. S. and Wang, M. K., "Syntheses and characterization of well-crystallized birnessite," *Chem. Mater.*, **13**(8), 2589~2594(2001).
17. US Environmental Protection Agency, electronic source, <http://www.epa.gov/atw/hlthef>(2003).
18. Kursunoglu, S. and Kaya, M., "Dissolution and precipitation of zinc and manganese obtained from spent zinc-carbon and alkaline battery powder," *Physicochem. Problems of Mineral Proc.*, **50**(1), 41~55(2014).
19. Feng, X. H., Liu, F., Tan, W. F. and Liu, X. W., "Synthesis of birnessite from the oxidation of Mn²⁺ by O₂ in alkali medium: Effects of synthesis conditions," *Clays and Clay Minerals*, **52**(2), 240~250(2004).
20. McKenzie, R. M., "The synthesis of birnessite, cryptomelane, and some other oxides and hydroxides of manganese," *Mineralogical Magazine*, **38**(296), 493~502(1971).
21. Lim, D. M., Kang, K. H. and Shin, H. S., "Oxidative Transformation of 1-Naphthol Using Manganese Oxide," *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, **28**(5), 535~542(2006).
22. Xi, G., Li, Y. and Liu, Y., "Study on preparation of manganese-zinc ferrites using spent Zn-Mn batteries," *Mater. Lett.*, **58**(7), 1164~1167(2004).
23. Tu, Y. J., You, C. F. and Chang, C. K., "Conversion of waste Mn-Zn dry battery as efficient nano-adsorbents for hazardous metals removal," *J. Hazard. Mater.*, **258**, 102~108(2013).
24. Cheney, M. A., Jose, R., Banerjee, A., Bhowmik, P. K., Qian, S. and Okoh, J. M., "Synthesis and characterization of birnessite and cryptomelane nanostructures in presence of Hoffmeister anions," *J. Nanomater.*, **19**, (2009).
25. Yang, D. S. and Wang, M. K., "Syntheses and characterization of birnessite by oxidizing pyrochroite in alkaline conditions," *Clays and Clay Minerals*, **50**(1), 63~69(2002).