

# 신개념 재활용기술을 이용한 폐망간전지 및 페리튬이온전지의 효율적 처리방안

손정수

한국지질자원연구원 광물자원연구본부

Integrated management of spent zinc-carbon batteries and lithium ion batteries  
using innovative recycling technology

Jeong Soo Sohn

Mineral Resources Research Division, Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources

## Abstract

Annually above 1 billion unit cells (15,000 tons) of spent batteries have been generated as wastes in Korea. Spent Ni-Cd batteries have been recycled but the other spent batteries did not be treated yet. So recycling processes of spent lithium-ion battery and zinc carbon battery should be developed for environmental aspect as well as the effective utility of resources. In case of spent zinc-carbon and alkaline battery, magnetic material and zinc sheet from the battery were regained by physical treatment process. A series of mechanical processing is conducted in the following sequence to yield enriched Zn and Mn particles: crushing, magnetic separation, sieving and classification. The crushed particles including Zn and Mn were dissolved in sulfuric acid solution with hydrogen peroxide as a reducing agent. After removing impurities such as Fe, Cu and Al, Zinc sulfate and Manganese sulfate were precipitated into compounds powders by low pressure vaporization process. These co-precipitated metal-compounds could be used for feedstuff. In case of spent Li-ion battery, physical treatment of waste LIBs is consist of discharge, dehydration, dry, and crushing step; crushing, magnetic separation, and screening. The leaching was carried out on -16 mesh crushed powders of lithium ion batteries by using diluted sulfuric acid solution and reducing agent. After removing impurities such as Fe, Cu and Al, cobalt ion was separated by solvent extraction process. Purified cobalt sulfate solution could be used for source of lithium secondary battery. Therefore the recycling process of spent lithium secondary battery without waste solution could be developed.

## 1. 서론

매년 10억개 이상의 폐전지가 사용 후 버려지고 있으며 중량으로는 만 오천톤을 상회하고 있다. 2003년 이후 폐기물 예치금 제도가 생산자책임재활용제도(EPR : extended producer responsibility system)로 발전하면서 산화은전지, 수은전지, 망간전지, 니켈-카드뮴전지, 니켈-수소전지, 리튬일

차전지 등이 이 제도 하에서 관리되고 있다. 휴대전화의 전원으로 사용되고 있는 리튬이차전지는 휴대전화 재활용 품목에 포함되어 2005년도부터 생산자책임재활용제도 품목에 포함되어 있으나 기타 제품에의 사용이 확산되고 있어 2011년도부터 폐전지 품목으로 독립되어 관리될 예정이다 [1].

우리나라에서는 매년 350만톤의 금속을 포함하고 있는 폐금속자원이 버려지고 있으며 이를 금속 가격으로 환산하면 약 5조 9천억원에 해당된다[2]. 이 중에는 재활용 비용이 잠재적 가치를 상회하여 재활용이 어려운 폐금속자원도 있지만 대부분의 경우 수거, 운반, 분류, 해체, 물리적처리 및 화학적 처리 공정을 조합하여 재활용 공정을 완성하면 이차자원으로 사용이 가능한 것들도 있다.

국내에서 이러한 이차자원으로부터 유가금속을 회수하는 것은 이들로 인한 환경문제를 해결하는 것 뿐 아니라 전량 수입에 의존하고 있는 전략금속을 폐기물로부터 공급할 수 있다는 의미에서 전략적으로 중요한 과제라 할 수 있다. 따라서 폐망간전지와 폐리튬이온전지를 재활용함으로써 이들 폐전지로 인한 환경오염을 줄이고 전지 내에 포함되어 있는 유가금속을 회수하는 것은 국가 산업발전 및 환경개선에 크게 이바지하는 길이라고 할 수 있다.

망간전지 및 알칼리망간전지에는 망간, 아연 등이 전극재료로 사용되고 있고 전해액으로 KOH, NH<sub>4</sub>OH 등이 사용되고 있다. 과거 아연의 자연 방전을 막기 위해 사용되던 수은이 다른 성분들로 대체되면서 무수은전지가 시판되어 1995년 이후 폐망간전지가 일반 폐기물로 분류되었던 적이 있기도 했지만 전지 내 금속 및 전해액으로 인한 환경 부담이 있으므로 2008년도부터 생산자책임재활용제도에 포함되었다. 유럽연합에서도 우리나라보다 앞서 폐전지로 인한 환경오염을 인식하고 2004년도부터 모든 폐전지를 대상으로 재활용을 의무화하는 법령(98/102/EEC)을 제정, 시행하고 있다[3]. 또한 스위스에서는 1980년대 마을 인근 공터에 매립처분한 폐전지를 포함한 유해폐기물 35만톤이 지하수를 오염시키는 문제가 발생하여 2007년도부터 5억 유로를 투입, 안정적으로 재처리하는 사업을 시작하였다. 매립된 폐기물을 꺼내어 폐전지는 재활용공정에 투입하고 기타 유해폐기물은 지하심부에 저장하는 방법이며 톤당 처리비용은 1,500유로이다[4].

한편 우리나라에서는 전지재활용협회가 2003년 발족하면서 폐전지 재활용에 대한 체계적 관리가 시작되었으며 재활용 대상 품목별로 의무율을 지정하여 생산업체 및 수입업체에게 재활용 의무를 부여하고 있다. 전지별 의무율은 수은전지 60.0%, 산화은전지 49.9%, 리튬일차전지 58.2%, 니켈카드뮴전지 38.3%, 망간/알칼리망간전지 26.8%, 니켈수소전지 29.5% 등이다. 의무율 산정은 관련 위원회에서 수거 및 재활용 현황 등을 고려하고 생산업체 및 수입업체의 의견을 반영하여 산, 학, 연 전문가들로 구성된 의무율 산정 위원회에서 결정하고 있다. 또한 전지별 재활용 처리비용을 산정하여 재활용 활성화 및 체계화를 모색하고 있는데 품목별로 수은전지 39.6원/g, 산화은전지 35.5원/g, 리튬일차전지 0.8원/g, 니켈카드뮴전지 0.78원/g, 망간/알칼리망간전지 0.35원/g, 니켈수소전지 0.16원/g 등이다[5].

외국의 환경선진국에서는 대부분 의무적으로 폐전지 재활용을 시행하고 있는데 유럽의 경우 2016년 재활용 목표율을 납축전지 65%, 니켈카드뮴전지 75%, 나머지 전지는 50%로 제시하였다.(Directive 06/66/EC) 미국의 경우 수은 함유 전지와 이차전지 처리에 관한 법령(Battery Act,

96년)에 의거 모든 이차전지의 수거 및 재활용에 대한 내용을 규정하고 있다. 일본의 경우 소형 충전식 전지를 자원유효이용 촉진법에 의해 재활용 대상으로 지정, 재활용하고 있으며 2006년도에 가정용 폐전지 5만5천 톤 중 1만9천 톤을 재활용하였다.

폐전지의 재활용 방법은 건식 및 습식제련 방법으로 나눌 수 있는데 현재 외국에서 상용화되어 있는 공정은 고온에서 열처리하는 건식제련 공정이 대부분을 이루고 있다. 망간전지의 경우 아크로를 이용한 직접 환원용융방법으로 페로망간, 아연산화물, 슬래그 등을 최종산물로 생산하고 있다. 오스트리아에서 건식공정으로 폐망간전지 및 알칼리망간전지를 재자원화하고 있는 회사는 Chemtec로서 1997년도 기준으로 연간 3,000톤을 처리할 수 있는 건식처리설비를 갖추고 있다. 700℃에서 열처리한 뒤 물리적 파쇄, 선별공정을 거쳐 자성체와 비자성체로 분리하는 공정으로 이루어져 있으며, 설비에서 처리된 철스크랩은 제철소, 미분말(아연 32%, 망간 27%, 철 9%)은 아연산화물 재자원화업체에서 처리되고 있다[3].

일본의 스미토모 중공업에서는 1000 ℃이상에서 아연을 휘발 증류하여 아연을 회수하고 잔사를 ferro 망간 원료로 사용하는 건식공정을, 프랑스의 Zimaval은 NaOH를 이용하여 전해채취로 고순도 아연분말을 제조하는 습식공정을 개발하였다. 또한 스위스의 Recymet, 오스트리아의 Chemtec에서는 수은을 증류법으로 회수하고 철은 자력선별에 의해 분리하여 망간, 아연 및 기타 금속들은 전기화학적 환원법으로 회수하는 공정을 개발하였다. 그러나 현재까지 개발된 프로세스는 처리비용에 비하여 회수산물의 가격이 높지 않아 경제성이 낮은 단점이 있으므로 현재 여러 나라에서 생산되는 물질을 고부가 가치화하여 폐전지 재자원화 플랜트의 경제성을 높이는 방향으로 자원화 기술개발이 진행되고 있다[3].

한편 리튬이차전지의 재활용은 습식공정으로 일본 TMC 공정을 들 수 있는데 화재, 폭발을 방지하기 위한 방전공정을 거쳐 파,분쇄 공정 후 황산으로 양극물질을 용해한다. 용액 내 불순물은 침전법과 구리 전해채취방법으로 제거한 후 코발트와 니켈을 용매추출공정으로 분리하여 각각을 전해채취법으로 금속 코발트, 금속 니켈로 회수한다. 대표적인 건식공정으로는 벨기에 유미코어 공정을 들 수 있다. 페리튬이온전지를 별도의 전처리 공정 없이 용융로에 투입하여 용해하고 이때 발생하는 배가스는 플라즈마를 이용하여 완전 분해하여 다이옥신 등의 문제를 해결하였다. 용융로에서 회수되는 합금상은 아토마이징, 염산침출, 용매추출 등의 습식공정을 이용하여 코발트 산화물과 수산화니켈을 얻게 된다. 이러한 재활용산물은 유미코어 전지제조 공장으로 보내져 이차전지 원료로 사용하게 되어 재활용공정의 완성도를 높이고 있다. 현재 연간 4천 톤의 페리튬이온전지를 처리하는 새로이 건설하고 있다.

현재 상용화되어 있는 폐전지 재활용 공정은 폐전지로 인한 환경문제를 해결하기 위해 기존 건식제련 공정에 투입하는 것이 일반적이며 개선된 공정에서 산출되는 재활용 산물의 경우에도 대부분 저가의 금속이나 금속화합물이기 때문에 재활용사업의 경제성이 높지 않은 것이 문제점으로 지적되고 있다. 따라서 본 연구에서는 기존 공정의 문제점을 개선하고 제조하는 재활용산물을 수요처에서 아무런 문제없이 사용할 수 있는 고부가가치 산물을 만드는 공정에 대한 연구를 수행하였다. 또한 기존 금속이나 금속화합물을 제조하는 공정에 비해 단위공정을 단축시켜 조업비용을 낮춤으로서 재활용 공정의 경제성을 높이고자 하였다.

또한 전과정평가 기법을 이용하여 폐전지의 환경성 평가를 수행한 연구결과가 있다. 페리튬이온 전지, 폐망간전지의 폐기방법(재활용, 소각, 매립)별로 환경영향을 평가하였는데 폐전지 내 유가금속을 재활용함으로써 얻는 환경이득을 고려하면 소각 및 매립 시스템에 비해 환경영향이 적게 나타났다[6~8]. 이 연구결과는 2007년도에 스위스에서 과거 매립되었던 폐전지 35만톤을 톤당 1,500 유로를 투자하여 재처리한다는 내용의 발표에서 폐전지를 매립, 소각하기 보다는 재활용을 해야 하는 당위성 설명과 부합한다[4]. 다만 완전한 재활용공정이 개발되어 있지 않은 상태에서의 전과정평가이므로 일부 금속에 대한 환경이득만이 고려되었으며 또한 재활용공정에서 발생하는 대기, 수질 및 토양오염 배출물에 대한 환경영향이 빠져 있었으므로 앞으로 본 논문에서 개발된 공정에 맞춰 보다 정확한 환경영향 평가가 이루어져야 할 것이다.

## 2. 실험방법

### 2.1 폐망간전지 시료 및 실험방법

본 실험에 사용한 폐망간전지는 지방자치단체에서 수거한 폐전지를 종류별로 선별한 것으로 망간전지와 알칼리망간전지의 구성성분은 Table 1에 나타낸 바와 같다[3]. 철과 니켈로 구성된 외장 케이스, 양극, 음극 및 전해질로 구성되어 있는데 망간전지는 집전체로 탄소봉을 사용하며 아연을 금속판으로 사용한다. 이에 반해 알칼리망간전지는 집전체로 황동봉을 사용하며 음극인 아연을 분말로 사용함으로써 중량 대비 전지 용량을 높일 수 있었다.

Table 1. 망간전지 및 알칼리망간전지의 구성성분(단위 : wt. %)

구분	MnO <sub>2</sub>	Zn	Carbon	집전봉	Case(Fe,Ni)	전해액	기타
망간전지	15.0	22.5	3.0	7.5	22.5	20.3	9.2
알칼리전지	26.0	11.2	4.0	4.0	34.0	14.8	6.0

다음 Fig. 1은 폐망간전지를 물리적으로 처리하여 망간, 아연이 농축된 분쇄산물을 얻은 후 이를 황산으로 환원침출하여 황산망간아연을 제조하는 공정을 나타낸 것이다. 파쇄된 전지는 자력선별과 정전선별을 이용하여 탄소봉, 아연판, 전지 케이스 등을 사전에 제거한 후 8 메쉬 스크린을 이용하여 -8 메쉬 분쇄산물을 얻었다. 폐망간전지 분쇄산물 내 아연과 망간의 함량은 15.5%, 17.5% 이고 철은 1.4% 포함되어 있으며 폐알칼리망간전지의 경우에는 아연, 망간, 철이 각각 전체 분말의 21.3%, 30.0%, 2.3% 차지하고 있다. 알칼리망간전지에 비해 망간전지 분쇄산물 내 아연 함량이 낮은 이유는 망간전지의 경우 아연을 판상으로 사용하기 때문에 입도분리 시 +8 메쉬 과립으로 많은 부분이 분리되기 때문이다.

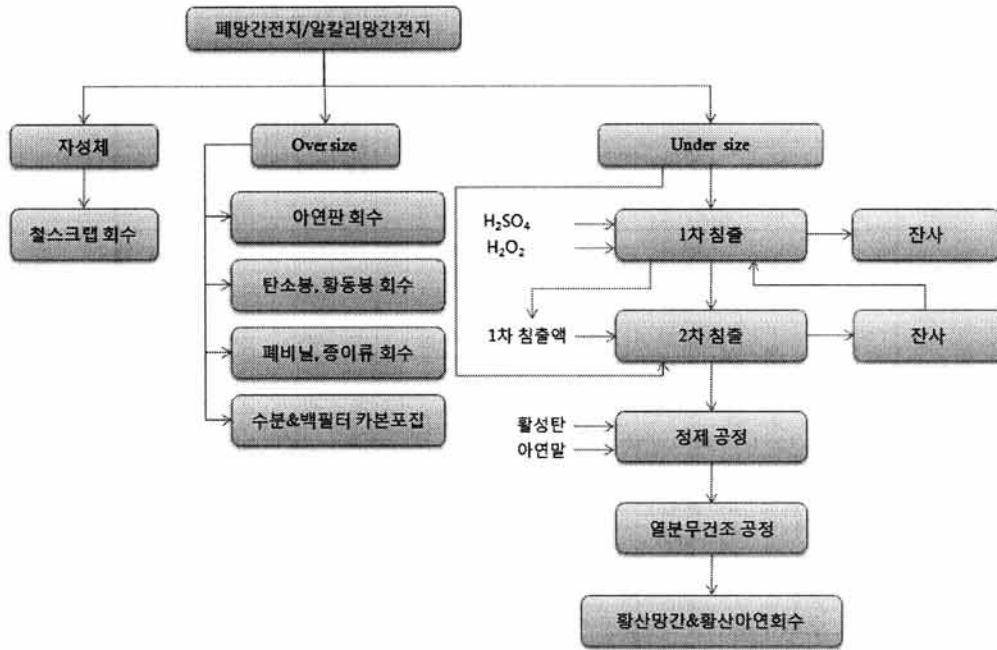


Fig. 1. 폐망간전지로부터 황산망간아연 제조 공정도

아연과 망간이 농축된 분쇄산물을 환원제로 과산화수소를 사용하고 침출제로 황산용액을 써서 금속이온으로 만들었으며 침출용액 내 불순물인 철, 니켈, 구리 및 알루미늄을 제거하고 아연과 망간 이온만이 용해되어 있는 용액을 열분무건조 방법을 이용하여 황산망간, 황산아연으로 회수하였다.

2.2 페리튬이온전지 시료 및 실험방법

본 실험에 사용된 전지는 휴대전화용 전원으로 사용되는 각종 전지와 폴리머 전지를 사용하였다. 다음 Table 2에서 보는 바와 같이 각종 전지의 경우 플라스틱 케이스 내부의 셀을 보호하는 케이스가 스테인리스스틸로 구성되어 있는 반면 폴리머전지의 경우 알루미늄 파우치로 구성되어 있는 점이 다르다[10]. 회수를 목적으로 하고 있는 양극활물질은 전체 중량의 약 25%를 차지하고 있고 코발트는 전지 1개당 3.17-3.90 g을 차지하고 있으며 비율로는 약 14% 정도를 차지하고 있다.

Table 2로부터 페리튬이온전지의 전과정 목록표를 작성할 수 있으며 2005년도에 허 등이 연구한 결과로부터 폐전지 1 kg을 재활용하는 경우 평균적으로 이산화탄소 0.75kg, HF 0.002 kg이 발생함을 알 수 있다[9]. 소각의 경우 5.9 MJ의 폐열회수가 가능하지만 이산화탄소가 1.28kg 발생하므로 환경부하가 크며 매립의 경우 이산화탄소 발생이 0.0042kg으로 적지만 장기적으로 중금속 용출에 의한 오염이 우려된다고 보고하였다. Table 2에서 폴리머타입의 전지가 알루미늄 함량이 높으므로 전과정평가의 산출물 계산에서도 알루미늄과 구리의 회수량이 plate 타입에 비해 높게 나타났다.

Table 2. 휴대전화에 사용되는 리튬이온전지의 조성

	Plate type		Polymer type		
	weight(g)	wt.%	weight(g)	wt.%	
Total	28.08	100	22.14	100	
Plastic(외장)	6.48	23.08	6.25	28.23	
IC기판	Metal	1.22	4.34	0.83	3.75
	Plastic	0.29	0.10	0.20	0.90
Case (단위전지외장)	Metal	3.32	11.82	0.93	4.20
	Plastic	0.27	0.96		
Separate	0.6	2.14	0.65	2.80	
Al foil	0.75	2.67	0.85	3.84	
Cathode Powder	LiCoO2 Powder	6.47	23.04	5.26	23.76
	Co	3.90	13.89	3.17	14.32
Cu foil	2.05	7.30	2.25	10.16	
C powder	3.11	11.08	3.08	13.91	
Other	3.52	12.54	1.84	8.31	

리튬이온전지는 파쇄과정에서 화재, 폭발을 일으킬 수 있으므로 파쇄 공정 전에 방전을 통하여 이를 해결하였다. 파쇄산물 중 -8메쉬 산물은 습식공정에서 코발트를 용해하였으며 Fig. 2에서 보는 바와 같이 용매추출공정을 거쳐 황산코발트를 제조하였다.

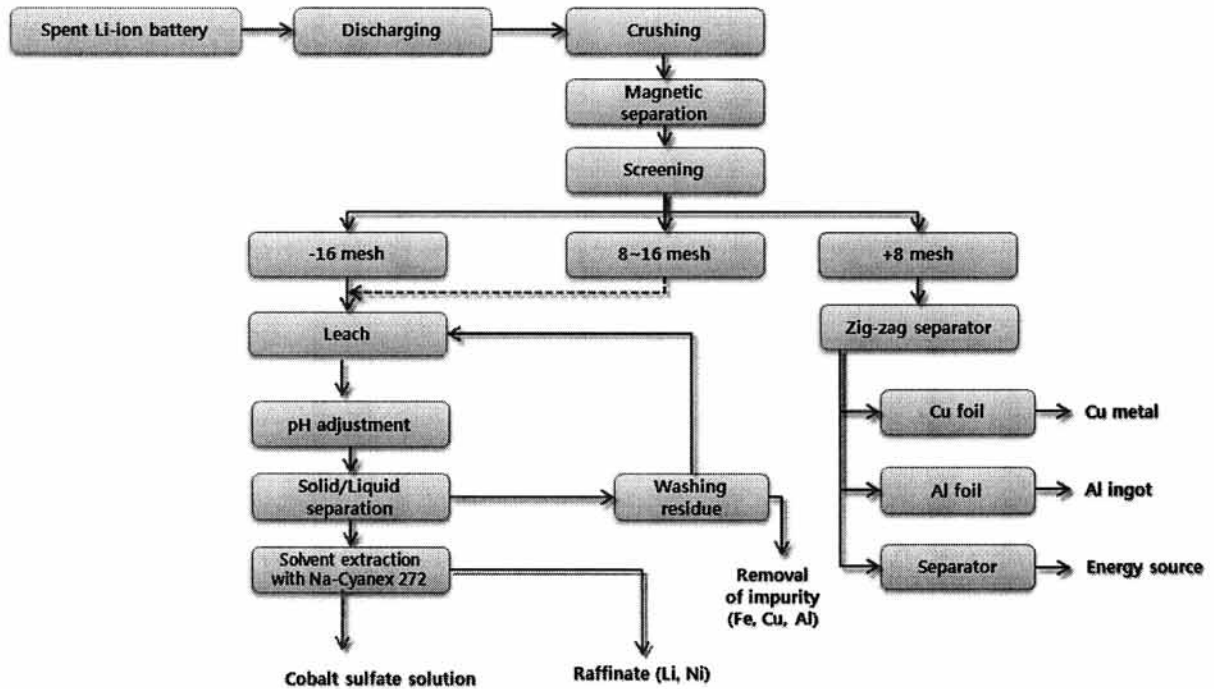


Fig. 2. 폐리튬이온전지로부터의 황산코발트 제조 공정도

### 3. 실험결과 및 고찰



3.1 폐망간전지 재활용 실험결과 및 고찰

다음 Fig. 3은 물리적 처리공정을 거쳐 회수된 폐망간전지와 알칼리망간전지 혼합 분쇄산물을 황산으로 침출한 결과이다. 반응시간이 30분을 지나면서 아연의 침출율은 99%, 망간은 94% 이상을 나타내었다. 이때 환원제는 과산화수소를 4 vol.% 공급하였으며 고액비는 100g/l로 반응을 진행하였다. 침출용액 내 불순물인 Fe, Cu, Al 등은 침출액의 pH를 높여서 침전, 제거시켰으며 잔존하는 금속이온을 제거하기 위하여 활성탄을 사용하였다. 또한 수요처에서 요구하는 불순물 농도를 만족시키기 위하여 아연분말을 투입하여 치환법으로 잔류 철 및 구리이온을 제거하였다. 다음 표 3은 침출용액 내 유가금속의 농도를 나타낸 것이다. 침출용액은 불순물을 제거하고 용액의 pH를 중성으로 높이기 위해 분쇄산물의 이단침출에 사용하였으며 그 결과 아연과 망간의 농도가 높게 나타났다.

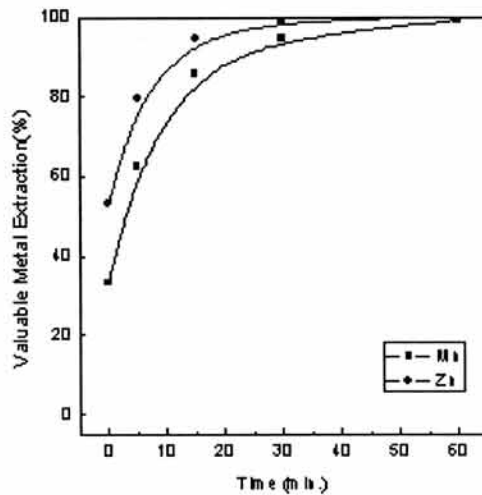


Fig. 3. 폐망간전지 분쇄산물의 황산침출 거동 (2M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 4vol.%, 100g/l, 200rpm)

Table 3. 망간전지 황산 침출액의 조성(mg/l)

	Zn	Mn	Fe	Cu	Ni	Al	pH
침출액	34300	26730	0.514	0.98	22.45	0	5.8

활성탄과 아연 치환공정을 이용하여 불순물 함량을 낮춘 후 황산망간과 황산아연을 제조하기 위하여 분무건조기를 사용하였다. 침출용액을 분무건조기 내부에 투입하면 내부의 고온으로 인하여 수분은 증발하고 결정화된 황산망간과 황산아연이 하부로 배출된다. 다음 Table 4는 분무건조기에서 제조된 황산망간아연의 성분분석 결과를 나타낸 것이다. 아연과 망간으로 구성되어 있고 나머지 금속성분은 검출되지 않았다. 제조된 황산망간과 황산아연의 XRD 분석결과와 분말 모습을 Fig. 4, 5에 나타내었다.

Table 4. 분무건조기에서 제조된 황산망간아연의 성분분석 결과

	Zn	Mn	Cr	Ni	Fe	Cu	Al
%	19.2	14.4	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0

전과정평가 기법을 이용한 폐망간전지의 환경성 평가 연구에서는 재활용되지 않는 탄소봉, 플라스틱류와 유가금속 회수과정에서 손실되는 부분을 고형폐기물로 처리하였다. 연구결과에 의하면 폐망간전지 1kg을 재활용하는 경우 고형폐기물이 약 0.513kg 발생한다고 보고하였으므로[9] 향후 침출되지 않고 폐기물에 남아있는 아연과 망간으로 인한 환경영향 평가를 체계적으로 진행할 필요가 있다.

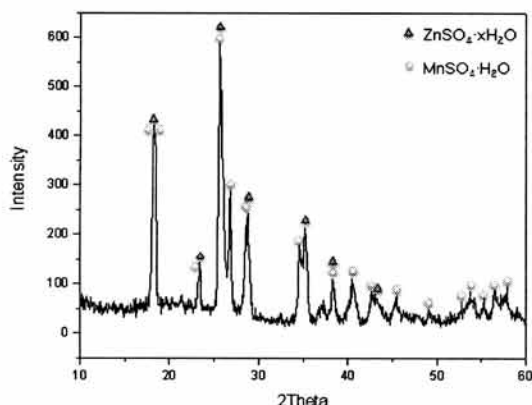


Fig. 4. 황산망간아연 분말의 XRD분석결과

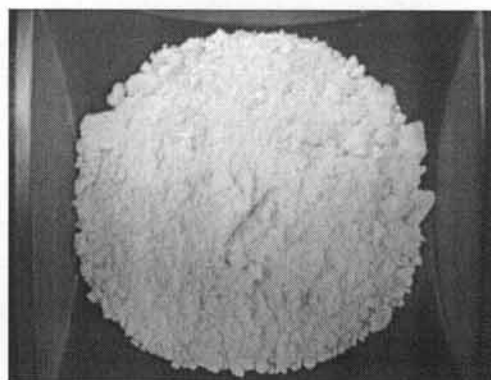


Fig. 5. 건조분무기에서 제조된 황산망간아연의 모습

### 3.2 페리튬이온전지 재활용 실험결과 및 고찰

방전 후 건조시킨 페리튬이온전지를 파쇄한 후 자성체를 제거하고 입도분리하여 -8메쉬 이하의 분말을 얻은 결과를 다음 Table 5에 나타내었다. 표에서 보는 바와 같이 코발트가 주를 이루고 리튬, 알루미늄 순서로 구성되어 있음을 알 수 있다.

Table 5. 페리튬이온전지 파쇄 산물 중 -8메쉬 분말의 구성성분

구성성분	Co	Li	Fe	Cu	Al	Ni
함량(wt.%)	25.58	3.71	0.40	0.34	0.77	0.19

분쇄산물은 다음 식과 같이 +3가 코발트이온을 환원시키는 환원제로 과산화수소를 사용하여 황산용액에서 반응시키면 분말 내 유가금속들이 모두 이온상태로 침출된다. 다음 Fig. 6은 2몰 황산, 고액농도 50 g/l, 교반속도 300 rpm, 반응온도 75℃에서 환원제 농도변화에 따른 코발트, 리튬의 침출율을 나타낸 것이다. 리튬의 경우 환원제에 대한 영향이 적은 반면 코발트의 경우 환원제에 대한 영향이 큼을 알 수 있다. 다음 Table 6은 침출용액 내 유가금속의 조성을 나타낸 것이다. 따라서 순수한 황산코발트 용액을 얻기 위해서는 철, 구리, 알루미늄을 침전물로 제거하고 용매추출 공정에서 니켈과 리튬을 제거해야 함을 알 수 있다.

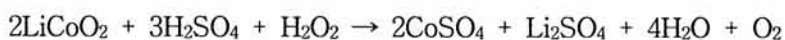


Table 6. 페리튬이온전지 침출용액의 금속이온 농도

구성성분	Co	Li	Fe	Cu	Al	Ni
농도(mg/l)	16,900	1,900	430	430	350	160



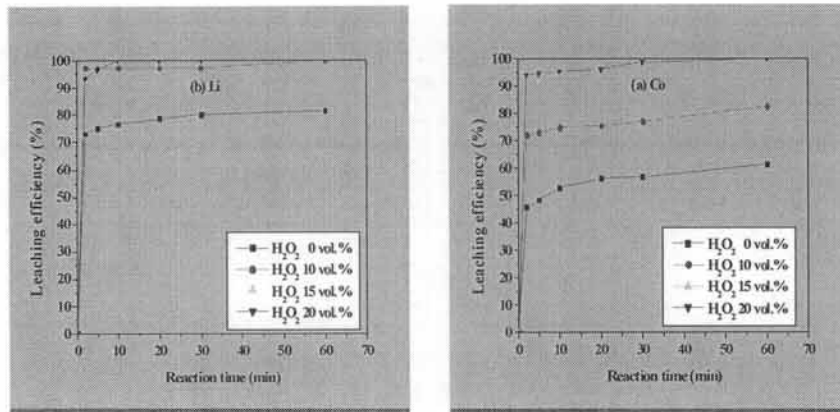
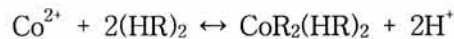


Fig. 6. 페리튬이온전지 분쇄산물의 황산침출 시 환원제 투입량에 따른 금속의 침출율 (2M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 75°C, 300rpm, pulp density 50g/l)

니켈과 코발트를 분리하는 용매추출공정에서는 추출제로 비누화된 Na-Cyanex272를 사용하였다. 이는 bis(2,4,4-trimethyl pentyl) phosphinic acid로 아래 식과 같은 반응으로 코발트만을 선택적으로 추출하며 또한 코발트가 추출된 유기상을 강한 산성용액과 반응시키면 역반응에 의해 추출된 코발트가 수용액 상으로 분리되게 된다. 다음 Table 7은 침출용액으로부터 코발트를 유기상으로 추출한 실험의 결과를 나타낸 것이다. 코발트는 87%가 추출되었으며 약 2%의 리튬과 3.7%의 니켈이 함께 추출되었다. 이러한 불순물들은 세정과정에서 제거하였으며 최종 분리정제된 황산코발트 용액은 다음 Table 8에 나타내었다.



이상의 결과로부터 불순물 함이 100ppm 이하인 황산코발트 용액을 제조할 수 있었으며 이 황산코발트는 페인트 건조용 원료로 사용이 가능하며 석유화학산업에서 텔레프탈산을 제조할 때 사용하는 CMB(cobalt manganese bromide)촉매의 원료로 사용이 가능하다. 또한 최근 각광을 받고 있는 하이브리드 전기차의 이차전지로 리튬이온폴리머 전지가 사용되면서 전지 사용량이 급증하고 있으며 이를 제조하는 원료로서 황산코발트 역시 그 사용이 증가하고 있어 이차전지의 원료로서도 그 가치가 충분함을 알 수 있다.

용매추출공정에서 회수된 황산코발트 용액은 그 자체로도 원료로서 판매가 가능하며 또한 결정화 공정을 통하여 황산코발트 분말을 제조할 수 있다. 다음 Table 9는 제조된 황산코발트 분말의 조성을 나타낸 것이며 Fig. 7, 8은 분말 사진과 분말의 XRD 분석결과를 나타낸 것이다.

Table 7. 침출용액으로부터 Na-Cyanex272 추출제에 대한 각 금속이온의 추출특성(mg/l)  
(0.7M Cyanex272 with kerosene, 40% saponified, O/A ratio = 2(40ml:20ml), retention time 10 min., 25°C)

	Co	Li	Ni	Mn	Ca	Fe	Al	Cu	Na	pH
feed solution	20500	3805	20.9	18	484.5	0.37	4.5	0.4	2219	6.7
raffinate	2700	3765	20.1	0.3	462	0.34	4	0.1	13500	5.3
loaded organic	17800	40	0.8	17.7	22.5	0.03	0.5	0.3	-	
extraction rate(%)	86.8	2.2	3.7	98.5	4.6				-	

Table 8. 탈거공정으로부터 회수된 황산코발트 용액의 조성  
(2M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, O/A ratio = 6(40ml:6.7ml), retention time 10 min., 25°C)

	Co	Li	Ni	Mn	Ca	Fe	Al	Cu	Na
mg/l	96000	3.4	1.6	22.0	4.1	2.3	4.0	1.1	11.7

Table 9. 제조된 황산코발트 분말의 조성 (%)

	Co	Li	Ni	Mn	Ca	Fe	Al	Cu	Na	Total impurities
%	26.1	0.00005	0.001	0.02	0.002	0.01	0.0	0.008	0.002	0.04

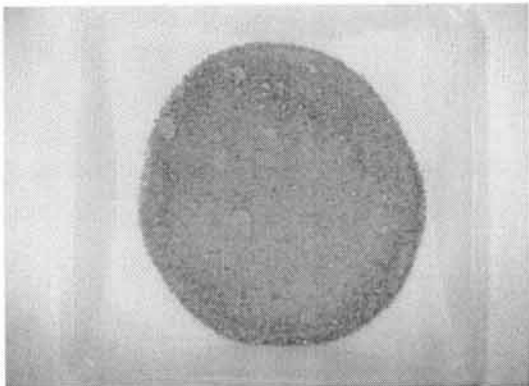


Fig. 7. 제조된 황산코발트 분말의 모습

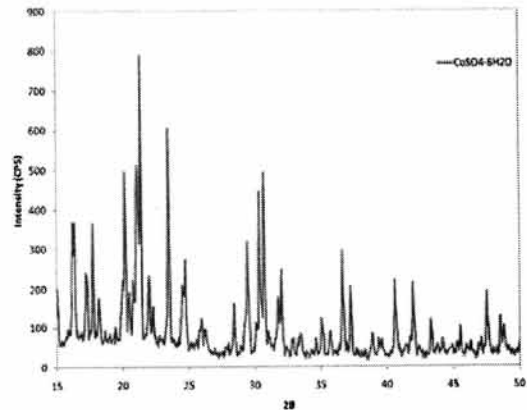


Fig. 8. 제조된 황산코발트 분말의 XRD 분석 결과

#### 4. 결론

국내에서 연간 만 오천 톤 이상 사용하는 전지는 수명이 다하면 그 만큼이 폐전지로 버려지고 있다. 폐전지로 인한 환경오염을 줄이고 전지 내 유가금속을 고부가가치 원료로 재이용하는 폐전지의 효율적 처리방안을 연구하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 전과정평가 기법을 이용한 폐전지 환경성 평가의 기존 연구결과와 본 연구로부터 도출된 유가금속 재활용공정을 연계시키게 되면 폐리튬이온전지와 폐망간전지의 폐기방법(재활용, 소각, 매립) 별 환경영향 평가 결과를 도출할 수 있으며, 폐전지 내 유가금속을 효율적으로 재활용하여 얻는

환경이득을 고려하면 소각과 매립시스템에 비해 환경영향이 적게 나타남을 예상할 수 있다.

2. 폐전지 재활용 공정을 상용화하기 위해서는 원료 매입, 처리비용, 재활용 산물의 판로 확보 등을 현실적으로 고려해야 한다.

3. 폐망간전지의 재활용은 파쇄-자력선별-입도분리의 물리적 처리공정과 황산 환원침출-불순물 제거- 황산망간아연 분말제조의 화학적 처리공정으로 구성하여 부산물 발생을 최소화하고 폐수발생이 없는 친환경 재활용 공정을 구축하였다.

4. 폐리튬이온전지 재활용은 방전-건조-파쇄-자력선별-입도분리의 물리적 처리공정과 황산 환원 침출-침전법에 의한 불순물 제거-용매추출-황산코발트 용액 제조의 화학적 공정으로 구성하여 리튬이온전지의 화재, 폭발 문제를 해결하고 국내 수요처가 있는 석유화학 촉매 제조 원료인 황산코발트를 액상으로 공급하는 고효율 재활용 공정을 구축하였다.

5. 폐전지 재활용 공정이 경제성을 갖기 위해서는 원료 구입비, 처리비용을 상회하는 고부가가치 제품을 제조해야 하며 재활용 산물의 판로가 안정적으로 확보되어 있어야 한다. 이를 위해 최종 제품을 두 가지 이상으로 다양화하여 수요처의 변화에 대비해야 한다. 또한 수요처와의 사전 협의를 통해 수요처에서 원하는 제품의 제조특성을 파악함으로써 제조공정을 단축하고 생산비용을 줄이게 되면 기존 원료 및 타 재활용 공정보다 우수한 공정을 상용화시킬 수 있다.

## Reference

- [1] 환경부, “폐금속자원 재활용 대책 세부 실행계획”, 2010. 3
- [2] 한국환경공단, “미래주도형 폐금속자원 재활용 기술개발연구” 용역보고서 KECO2010-RE03-10, 2010.6
- [3] 손정수, “리사이클링백서, 3.1.2 폐전지의 재활용”, 자원재활용기술개발사업단, p. 241~267, 2009
- [4] Martin K. Meyer, “Consequences of landfilling, incinerating or recycling of batteries”, Proceedings of 12th International Congress for Battery Recycling, 2007
- [5] 한국전지재활용협회 홈페이지 (<http://www.kbra.net>)
- [6] 최용기 외, “전과정평가 기법을 이용한 폐리튬이온전지 재활용 공정에 대한 환경성 평가”, 전과정평가학회지 제6권 1호, pp.41-46, 2005
- [7] 정수정 외, “폐리튬이온전지의 소각에 대한 환경성 평가”, 한국공업화학회지 제17권 2호, pp.163-169, 2006
- [8] 정수정 외, “폐리튬이온전지의 매립에 대한 환경성 평가”, 한국폐기물학회지, 제22권 5호, pp.432-440, 2005
- [9] 허탁, “LCA기법을 이용한 폐전지(리튬이온전지, 알칼리-망간전지)의 통합관리방안 연구”, 21세기프론티어연구개발사업 위탁보고서, 2006
- [10] 손정수 외, “폐리튬이온전지 황산침출용액으로부터 용매추출법에 의한 코발트의 분리연구”, 2007년도 한국자원리사이클링학회 춘계학술발표대회, 2007