

폐전지별 재활용 각론

1. 폐납축전지 재활용

가. 납(鉛)의 수요 및 용도

납은 비중(11.33g/cc)이 큰 금속으로서 용점이 낮고(327℃) 유연하여 가공이 용이하며, 산에 대한 내식성과 전해성이 좋아 축전지의 음극판 제조에 이용되고 방사능 흡수능력(의료 및 원자력 분야)을 이용해 모니터 유리벌브에 사용되는 산화제1연 제조에 사용되기도 한다. 그 외에 주석과 납이 90:10의 비율로 사용되는 땀납의 원료, 페인트 원료, 건물 및 공장시설의 배관, 탄환제조 등에 사용되고 있다.

2002년 세계 연생산은 약 650만톤이고 국내 생산능력은 표 1. 에서 보는 바와 같이 24만 3,000톤으로 이중 전기연은 18만톤이고, 재생연은 6만4,000톤이며 내수는 33만6,000톤이었으며 수출은 4만9,000톤인데 비하여 수입은 내수의 44%인 14만톤에 달하였다. 연의 부문별 국내수요를 보면 축전지가 60%를 차지하고 있으며, 안료 등의 원료인 산화제1연이 30%, 땀납용으로 6% 정도가 사용되고 있다.

표 1. 연도별 국내 금속연 수급현황(단위: 톤)

구 분		2000	2001	2002	2003(추정)	
수요	내수	303,219	314,668	335,776	338,400	
	수출	36,062	35,212	49,877	39,000	
총계		339,281	349,880	385,653	377,400	
공급	생산	전기연	169,123	161,010	178,722	165,000
		재생연	46,600	60,730	63,900	60,000
		소계	215,723	221,740	242,622	225,000
	수입	159,199	138,870	143,031	152,400	

자료: 한국비철협회자료

나. 폐납축전지 발생현황

국내 연의 가장 큰 수요처인 축전지 제조산업은 자동차용 전지를 생산하고 있는 세방전지, 한국전지, 델코전지, 유니온전지, 영강전지, 대부전지 등 중소기업이 참여하고 있으며, 국내 축전지 산업은 자동차 생산량 증가, 자동차 A/S용 축전지 수요증가, 산업용 기계의 생산증대, 전 화교환기, 대형컴퓨터의 급속한 보급에 따른 산업용 축전지 수요증가에 힘입어 그 규모가 꾸준히 증가하고 있다.

납축전지 국내생산량은 표 2. 에서 보는 바와 같이 연평균 약 2,000만개이며 2000년 국내 자동차 생산대수가 300만대(연간 1,000만대 사용)를 돌파하면서 차량용으로 1999년 421만개에서 2001년에는 837만개로 증가하였다. 2002년에는 1000만개의 내수가 있었으며, 수명을 약 3년 정도로 보면 1999년부터는 적어도 차량용에서 평균 500~600만개 이상, 그리고 산업용에서 매년 100만개 이상의 폐납축전지가 발생된다고 추정할 수 있다. 한편 재생연합회의 보고에 따르면 국내의 폐납축전지 회수량은 연간 약 8만톤 정도이고 회수율은 거의 100%에 이른다고 하며 또한 Battery Council International(BCI)의 1996년 재활용 자료에 따르면 납축전지의 재활용율이 96.5%에 달해 소비제품 재활용율에서 으뜸을 차지하고 있다. 2002년 재생연의 생산은 6만4,000톤이고 수입스크랩 1만6,000톤을 제외한 4만8,000톤이 폐납축전지로부터 생산되는데 납축전지의 납 함량이 56~63%이므로 폐납축전지는 계산상(8만톤 × 0.6 = 4만8,000톤)으로도 100%에 가깝게 재활용되고 있음을 알 수 있다. 국내 재생연 업체는 현재 8개사로 생산능력은 9만4,200톤이며 2002년 생산은 6만3,900톤이고 2003년의 추정치는 약 6만톤이다. 업체별로는 중일 2만톤, 상신금속 1만5,600톤, 삼지금속공업이 1만1,500톤 순이다.

표 2. 연도별 납축전지의 내수 및 수출현황(단위: 천개, 억원)

연도	항목	내 수			총 계	수 출		
		차량용	산업용	소 계		소 계	산업용	차량용
1999	수량	4,217	1,370	5,587	14,325	8,738	3,161	5,577
	금액	1,439	579	2,018	4,440	2,422	288	2,134
2000	수량	5,588	1,182	6,770	17,862	11,092	2,506	8,586
	금액	1,368	839	2,207	4,411	2,204	275	1,929
2001	수량	8,378	1,283	9,661	23,889	14,228	2,813	11,415
	금액	1,932	840	2,772	5,739	2,967	293	2,674
2002	수량	7,811	3,000	10,811	25,026	14,215	1,732	12,483
	금액	1,997	720	2,717	5,751	3,034	220	2,814

자료: 한국전지공업협동조합

2002년 10월 현재 폐축전지 가격은 kg당 150~160원 수준이며 부족한 물량을 일본이나 중동 쪽에서 수입해오고 있는데, 축전지 스크랩의 국가별 수입은 일본이 39.3%인 6,341톤이고 미국이 38.1%인 6,145톤에 달하고 있으며 수입가격은 국내 물량보다 톤당 8~9만원 정도 높은 수준으로 채산성 확보에 어려움을 겪고 있다.

다. 납축전지의 구조

납축전지의 구성은 음극판이 해면상의 납으로 되어 있고 양극판이 이산화납(PbO₂)이고 전해액은 황산으로 극히 단순한 것이 특징이다. 그러나 극판의 종류에는 여러 가지가 있는데 차량용은 대부분 칼슘 합금연 기판으로 제조된 무보수 배터리가 사용되고 산업용은 안티몬 합금

연이나 셀레늄 합금연 기판으로 제조된 dry battery가 사용된다. 전극판은 황산용액 내에서 고무나 유리판으로 된 격리판으로 지지된다. 화학적 작용은 아주 복잡하게 일어나지만 최종반응으로는 양극판에서 활성물질이 황화염으로 변하는 것이다. 납축전지의 방전 반응은 다음과 같다.



라. 납축전지의 재활용 기술 및 현황

폐납축전지의 처리기술은 반사로법(Reverberatory Furnace), 로터리 킬른 법(Rotary Kiln) 그리고 큐폴라법(Cupola)이 있다. 국내에서는 주로 큐폴라 법을 채용하고 있다. 큐폴라법은 우선 폐납축전지를 해체하여 황산과 케이스인 플라스틱을 제거한 후, 열원 및 환원제로 코크스와 철편을, 그리고 용융제로 규석, 석회석 및 큐폴라 슬래그를 함께 사용하여 제련하는 방법으로 그림 1. 에 공정도를 나타내었다. 폐납축전지는 표 3. 과 같은 조성을 가지고 있어 납(약 60%)의 중요한 2차 자원이다.

표 3. 납축전지의 구성성분

구분	금속 납	산화납	합성수지	격리판	전해액
중량(%)	28.1	35.7	5.0	2.5	28.6

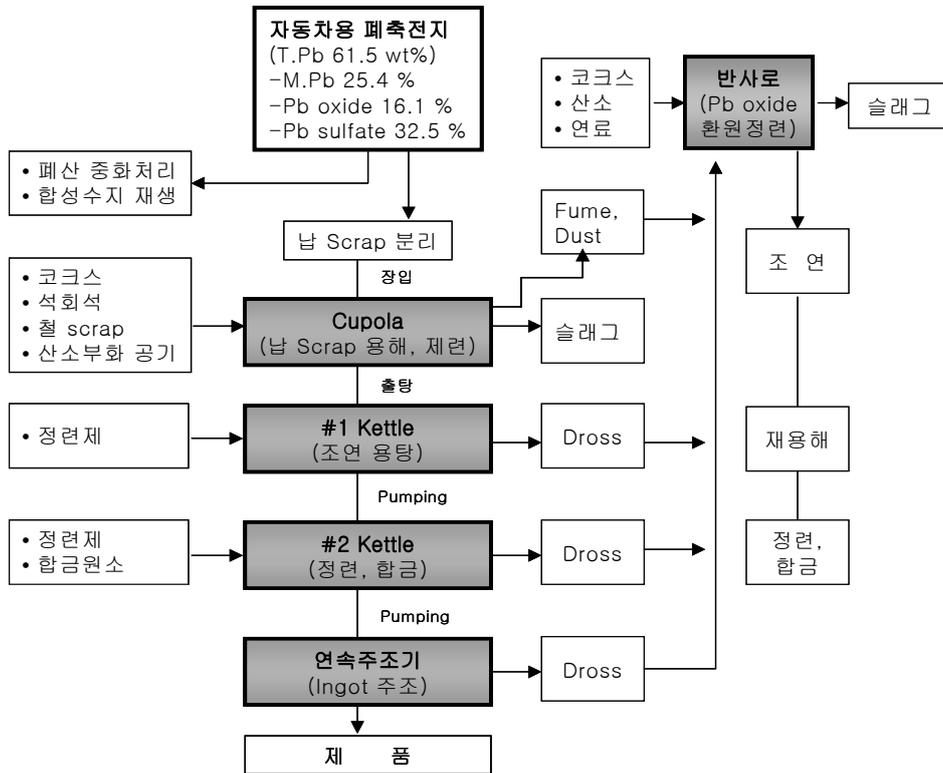
자료: <http://www.koreazinc.co.kr/main/main.htm>: 고려아연

폐축전지로 대표되는 연스크랩 재활용 기술개발의 기본방향은 무공해화, 고순도화, 저코스트화라고 할 수 있으며, 특히 1980년대에 들어 환경규제가 강화됨에 따라 이전에는 달성이 불가능하였던 환경기준치를 충족시킬 수 있는 새로운 처리 기술을 개발하기 위한 노력이 적극 추진되고 있다.

여러 가지 신기술 가운데 현재 가장 주목을 받고 있는 기술은 호주 MIM사의 자회사인 영국의 BRM(Britannia Refined Metals)사에서 채택되어 1991년부터 가동에 들어간 BRM프로세스와 이탈리아의 Engitec Impianti사 및 미국의 RSR사에서 개발한 Electrowinning프로세스를 들 수 있다. BRM프로세스는 매우 효율적인 폐축전지 재활용의 전처리시스템인 CX프로세스를 도입하여 폐축전지의 파쇄 및 연판의 처리를 한 후 Isasmelt 제련로에서 순도 99.9%의 연을 생산하는 기술로서 대기오염을 줄이고 최종적으로 무해한 슬래그를 형성하는 등 환경측면에서 상당한 장점이 있는 것으로 알려지고 있다.

한편 Electrowinning프로세스는 종래의 건식기술과는 다른 습식처리기술로서, 아황산가스, 연성분을 함유하는 분진, 유해한 슬래그 또는 부산물 등이 발생하지 않아 환경측면에서 획기적인 진전을 가져올 것으로 보이며, 순도 99.99%의 연을 회수 할 수 있어 수요의 고급화 추

세에 대응이 가능할 것으로 보인다. 다만 전력 소비량이 커서 전력비 부담이 생산원가에서 차지하는 비중이 클 것으로 보인다. 현재 Engitec Impianti사가 개발한 CX-EW프로세스는 상업화 되어 일부 공장에서 채택되고 있으며, RSR사도 상업화를 위한 타당성 검토를 완료한 것으로 알려지고 있다.



자료: <http://www.joong-il.com/product>

그림 1. 폐납축전지 재활용 공정

2. 니켈-카드뮴 전지 재활용

가. 니켈-카드뮴 전지의 개요

니켈-카드뮴전지는 형태에 따라 소형의 원통형과 대용량의 포켓형으로 구분되며 대용량의 전지는 대형차량, 항공기 엔진시동용을 비롯해 납축전지의 대용으로도 사용되며, 소형밀폐형은 방재기기, 전기제품, 사무기기, 공구, 메모리백업용 등에 주로 사용되고 있다. 최근 들어 리튬이온전지로 대체되는 경향을 보이고는 있으나 가격 면에서 니켈-카드뮴전지가 리튬이온전지에 비하여 상당히 저렴하기 때문에 당분간은 2차 전지의 주류를 차지할 것으로 예상된다.

니켈-카드뮴전지의 전극판에는 일반적으로 다공도 85% 정도의 세공이 있는 니켈 소결기판이나 철판을 사용한다. 양극으로는 이 기판에 Ni(OH)₂에 접착제를 가한 paste를 도포한 것

이 사용되며 음극으로는 카드뮴이 사용된다. 원통형 구조의 경우 separator(고분자 부직포)를 사이에 끼워 양극과 음극을 맞은 상태로 된 것을 통에 삽입하고 안전밸브가 있는 뚜껑을 덮어 밀폐시킨다. 전해액은 30~40% KOH 용액으로 소량의 LiOH을 첨가하는 경우가 많다. 양극과 음극에서는 전기화학적 반응식은 아래와 같다.



니켈-카드뮴전지의 구성재료는 양극물질인 니켈, 음극물질은 카드뮴 그리고 극판 및 표피에 사용되는 철 등이며 구성비율은 전지별로 차이가 있다. 표 4. 는 전지 종류에 따른 주요 구성물질의 구성비이다.

표 4. 니켈카드뮴전지의 주요구성물질(단위: g)

형 식	총 무 계	니 켈	카드뮴	철	기 타(플라스틱 등)
KR-D	160	43	21	57	39
KR-C	70	21	10	28	22
KR-AA	23	5.5	3.7	8	6.8

나. 페니켈-카드뮴전지의 국내외 재활용 기술현황

유가금속으로 니켈, 코발트가 함유되어 있으며 유해금속으로 카드뮴이 들어있는 니켈-카드뮴 폐전지 재활용은 경북 함안에 있는 (주)코바에서 건식방법으로 재활용을 하고 있다. 폐전지 내부를 노출시킨 뒤 감압증류로에서 900℃로 증류하여 카드뮴은 냉각시켜 괴로 회수하고 증류잔사인 니켈, 철 성분은 페로니켈의 원료로 판매하고 있다.

한편 한국지질자원연구원에서는 증류잔사의 자원화를 위하여 물리적 파쇄, 선별공정을 거쳐 황산, 질산의 혼산으로 유가금속을 침출한 뒤 괴타이트법과 수산화법으로 철을 제거한 후 용액으로부터 결정화공정으로 황산니켈을 회수하는 공정을 개발하였다. 이때 니켈수소전지로부터 혼입된 희토류 성분은 황산나트륨형태로 제거하였으며 용액 중에 남아 있는 아연, 코발트, 망간은 PC88A를 이용, 용매추출법으로 분리, 회수하였다.

선진국에서는 이들의 처리기술에 대한 연구 개발이 지속적으로 진행되어 왔으며 공정에 따라서 건식법과 습식법으로 대별할 수 있다. 건식법은 주로 증류법에 의한 카드뮴을 우선 분리, 회수하는데 목적을 두고 있으며 습식법은 카드뮴과 니켈을 동시에 회수하는 공정이다. 현재는 건식법만이 일본, 미국 그리고 유럽에서 상용화되어 있다. 습식법은 여러 가지 방법들이 제안되어 왔지만 경제적인 이유 특히 카드뮴을 회수하는 경비가 상대적으로 높아서 아직까지 상용화되지는 못하고 있다.

개발된 대표적인 습식방법은 네덜란드의 TNO(Institute of Environmental and Energy Technology of the Netherlands Organization of Applied Scientific Research) 공정으로 주요

한 단위공정은 ①물리·기계적 해체 및 파쇄, ②침출, ③정액공정, ④용매추출, ⑤산 회수, ⑥금속염 제조 등으로 구성되어 있다. 폐전지의 해체작업을 통하여 플라스틱 등을 제거한 후 염산으로 침출을 행하여 대부분을 금속들을 용해시킨다. 용매추출공정(추출제: TBP)을 통하여 카드뮴만을 선택하여 추출, 분리한 후 탄산카드뮴을 제조하며 니켈은 염화니켈로 회수한다. 한편 Nogueire 등은 DEHPA에 의하여 카드뮴을 분리하고 Cyanex 272로 니켈용액 중의 코발트를 분리, 회수하는 방법을 제안하였다.

일본의 동경자원(주)에서는 황산을 침출액으로 사용한 습식법을 제안하였으며 니켈은 황산니켈 또는 탄산니켈로, 카드뮴은 황화카드뮴 상태의 중간생성물로 제조하는 카드뮴 제련공정에서 최종 처리하도록 되어 있다. 그러나 이 방법은 철 이외의 다른 불순원소 제거공정이 포함되어 있지 않아서 원료로서는 전지 제조공정의 스크랩만을 사용하여야 한다는 문제점이 있다.

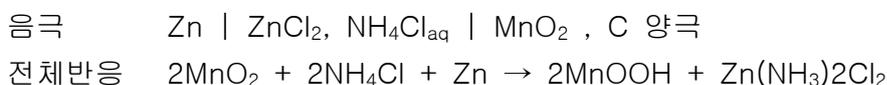
한편 방전용량이 니켈-카드뮴 전지의 2배에 달하는 Ni-MH 전지에 포함된 금속가격은 약 3-4유로/kg에 달하며 유럽에서는 Ni-MH전지가 Ni-Cd 전지의 양을 초과하고 있다. 2000년 수거된 니켈수소전지는 약 300톤으로 회수율 20% 이하이며 양극은 니켈도금스틸에 수산화니켈, 산화코발트, 바인더, 전도체등이 도포되어 있으며 음극은 수소저장합금(니켈, 희유금속(La, Nd, Pr Ce), 코발트, 망간 등)으로 이루어져 있다.

구성비율 Ni 45%, Co 5%, RE's 10%, Fe 35%, 기타 아연, 망간, 알루미늄이며 처리공정은 파쇄, 건식, 습식처리로 구성되어 있다. 햄머밀로 파쇄시 음극물질의 자연발화를 막기 위해 물 스프레이를 해주며 파쇄 후 0.5mm로 스크린해서 세립물질을 회수하고 건식처리에서 희유금속을 슬래그로 농축(1,400 ~ 1,500℃), 합금상에는 니켈 84%, 코발트 15%가 이동된다. 슬래그는 분쇄 후 습식처리(황산침출, 희유금속염은 pH 1-2에서 침전됨. NaOH, NH₄OH로 세척한 뒤 염산에 녹여 희유금속 염화물로 만든 후 용융염전해로 이동, 기타 금속은 희유금속 침전여과액에서 수산화물로 중화침전)하여 유가금속을 회수하는 공정이다.

3. 망간전지 및 알칼리망간전지 재활용

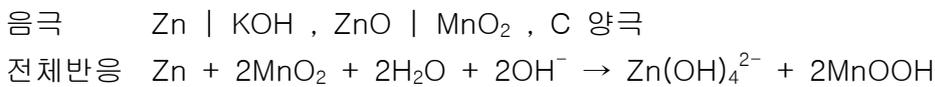
가. 망간전지 및 알칼리망간전지 특성

망간전지는 1866년 Leclanche가 발명한 전지로 우수한 성능과 저가격으로 1차 전지중 가장 널리 사용되고 있다. 음극은 이산화망간이나 이는 탄소 분말과 염화암모늄 수용액을 혼합시켜 합제(Depolarizing Mix)한 것이며 이것은 전지 중앙에 있는 집전체인 탄소봉과 접촉하고 있다. 또한 양극은 아연을 사용하며 전해질에는 염화암모늄과 염화아연의 혼합수용액이 사용되며 이것을 다공질 종이나 면에 스며들게 하거나 전분 등을 사용하여 겔상으로 만들어 액체가 전지 밖으로 흐르지 않도록 한다. 전지의 구성 및 전극반응은 다음과 같다.



알칼리 망간 전지의 음극 및 양극은 망간전지와 같고 전해액으로 산화아연을 포화, 용해시킨 30~40% KOH용액을 사용하는 것이 망간전지와 차이점이다. 알칼리용액을 사용하여 대전류 방전 및 저온특성의 향상과 대용량화를 시도한 것 등의 장점이 있으며 소형전지를 주체로 한 생산량이 급속히 늘고 있다.

아연의 부식에 의한 수소기체 발생을 방지하기 위해 전해액에 포화상태에 가까운 정도까지 ZnO를 첨가하며 동시에 수소과전압이 큰 In, Al 등을 첨가하여 합금화하고 Hg를 대체하였다. -극에서 생성된 $Zn(OH)_4^{2-}$ 는 용해도 이상의 농도로 되면 $Zn(OH)_2$ 혹은 ZnO로 석출되며 그 구성 및 전극 반응은 다음과 같다.



망간전지 및 알칼리망간 전지는 표 5. 에 나타낸 바와 같이 외장 케이스, 양극, 음극 및 전해질로 구성되어 있으며, 회수대상이 되는 물질은 철, 아연 및 망간으로 망간전지는 각각의 금속이 20%, 22%, 15%로 이루어져 있으며 알칼리망간전지에는 각 금속성분이 30%, 15%, 25% 포함되어 있다.

표 5. 망간전지 및 알칼리망간전지의 구성성분(단위: wt%)

구분	MnO ₂	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

나. 망간전지 및 알칼리망간전지의 국내외 재활용기술 현황

국내에서 발생하는 폐전지의 80% 이상을 차지하고 있는 망간전지 및 알칼리망간전지는 비교적 저가의 유가금속이 함유되어 있어 재활용시 경제성에 문제가 있어 현재 상용화된 재활용 공정이 없는 실정이다.

한국지질자원연구원에서는 물리적/화학적 처리를 통하여 폐망간전지 및 알칼리망간전지를 재활용하는 연구를 수행하고 있다. 물리적 처리공정에서는 형상선별, 중량선별, 파쇄, 자력선별, 정전선별 등을 이용하여 유가금속을 포함하고 있는 분말을 농축시킨 뒤 화학적 처리공정에서 황산침출 또는 알칼리침출법으로 유가금속을 침출시키고 전기화학적 방법으로 이산화망간과 금속 아연을 회수하는 공정을 연구하고 있다.

한편 (주)R-Tech에서는 플라즈마법을 이용하여 아연을 휘발, 응축시켜 아연괴로 회수하고 용융 페로망간 및 슬래그를 회수하여 페로망간을 제조하는 연구를 수행하여 상용화를 준비 중에 있다.

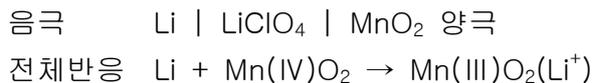
오스트리아에서 건식공정으로 폐망간전지 및 알칼리망간전지를 재활용하고 있는 회사는 Chemtec로서 1997년 연간 3,000톤을 처리할 수 있는 건식처리설비를 갖추고 있다. 700℃에서 열처리한 뒤 물리적 파쇄, 선별공정을 거쳐 자성체와 비자성체로 분리하는 공정으로 이루어져 있으며 설비에서 처리된 철스크랩은 제철소, 미분말(아연 32%, 망간 27%, 철 9%)은 아연산화물 재활용업체에서 처리되고 있다.

일본 소니에서는 TDK와 노무라흥산, 후지전기화학 등과 함께 폐건전지로부터 TV 브라운관 등에 사용되는 페라이트 원료를 제조하는 기술을 개발하였다. 파쇄한 폐전지를 황산으로 용해하여 아연과 철을 침출시키고 불용성인 이산화망간은 600℃에서 흑연봉을 환원제로 환원 배소시킨 뒤 환원된 망간산화물을 황산으로 침출시킨다. 이를 철, 아연 침출용액과 혼합하고 페라이트 조성에 맞도록 철, 망간, 아연의 양을 조절한 뒤 용액의 pH를 조절하여 수산화물로 침전시킨다. 침전된 수산화물을 소성하여 망간-아연 페라이트를 제조한다. 이와 같이 종래의 재활용 기술에 비하여 생성되는 물질을 고부가가치화하여 폐전지 재활용 플랜트의 경제성을 높이는 방향으로 기술개발이 진행되고 있다.

4. 리튬전지 재활용

가. 리튬 1차, 2차 전지 특성

리튬일차전지는 셀 전압이 3볼트로 높으며 자기방전 및 누액이 적어 고에너지 밀도, 장기간 수명의 전지로서 컴퓨터 백업전원, 시계용, 카메라용, 계산기용, 전자게임용, 낚시추 등으로 사용되고 있다. 리튬전지는 양극활물질로서 금속 리튬을 사용하고 전해액으로 비수용매를 사용하는 전지의 총칭으로 양극활물질로는 이산화망간, 불화흑연을 비롯해 여러 가지 물질이 사용되고 있다. 이산화망간-리튬전지는 양극활물질로서 고온에서 탈수처리한 전해 MnO₂에 전도체로서 흑연, 바인더로서 불화수지를 첨가한 합제를, 전해액에는 PC를 주체로 한 용매에 과염소산리튬(LiClO₄)을 가해서 사용한다. 전지반응은 아래와 같으며 양극에서는 MnO₂의 환원이 일어남과 동시에 -극에서의 방전생성물인 Li⁺이 MnO₂내부로 고상확산에 의해 침입한다. 기타 리튬전지에는 양극활물질로 (CF)_n, SOCl₂, CrO_x, CuO₄(PO₄)₂, CuO, poly-2-vinyl pyridine iodine 착체를 사용한 전지가 실용화되어 있다.



리튬이온전지는 +극, -극, 격막, 전해질의 4대 구성요소로 되어 있으며 이들 4대 구성요소의 물질은 steel 또는 알루미늄캔에 밀봉되어 있다. 전지는 캔 내부에서 +극과 -극의 활물질이 전기적, 화학적 반응을 일으켜 전기를 발생시키도록 만든 장치로서 전자를 잘 방출할 수 있는

물질인 금속으로 되어 있는 -극에서 산화반응이 일어나, 금속은 양이온이 되고 전자는 외부도선을 통하여 정극으로 이동한다. +극에서는 환원반응이 일어나며 -극으로부터 이동되어 온 전자로 +극의 환원반응이 완성된다. 이때 전해액은 이온의 이동이 가능하도록 매개체역할을 하며 격막이 +극과 -극의 물리적 접촉을 막아 전기적 화학적 반응이 일어난다.

리튬이온 2차 전지는 리튬 이온의 가역적 삽입(Intercalation)과 방출(Deintercalation)이 가능한 양극활물질(LiCoO₂, LiMn₂O₄, LiNiO₂ 등의 intercalation 화합물)과 역시 리튬 이온의 가역적 삽입과 방출이 가능한 음극활물질(graphite, hard carbon, soft carbon, natural carbon 등)로 구성된다. 충전시에는 양극에서 방출된 리튬이온이 리튬 이온 전도성을 가진 액체 전해액을 통해 음극 표면으로 이동하고, 이는 외부 도선에 의해 전달된 전자와 만나 음극활물질 내에 가역적인 형태로 삽입된다. 방전의 경우는 이와는 반대로 음극활물질에서 나간 리튬이온이 전해액을 통해 양극활물질(LiCoO₂) 표면으로 이동하여 격자 속으로 삽입된다. 충전과 방전의 반응식은 아래와 같다.



즉 양극에서 x개의 리튬 이온이 방출되어 음극활물질로 삽입된다. 리튬이온 2차 전지가 기존의 전지와 달리 더 작은 크기와 무게로 더 높은 용량을 갖는 이유는 기본적으로 양극과 음극의 전압차가 크고(평균 전압 3.7V), 양극과 음극활물질의 에너지 밀도가 높기 때문이다.

표 6. 리튬이온전지의 국내시장 규모 추이

(단위: 억원)

구분	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006
생산	8,300	40,900	82,200	113,320	138,490	173,666	199,700
시판	4,270	23,700	50,100	58,772	87,538	109,164	124,600
수출	5,200	8,100	16,860	30,800	42,262	56,661	65,000
수입	63,427	64,543	66,620	63,510	63,510	54,630	45,000

페리튬 2차 전지의 구조와 성분은 제조회사에 따라 다르지만 일반적으로 음극은 탄소, 양극은 LiCoO₂를 활물질로 사용하고 있으며, 도전체로 Carbon Black을 유기 결합제와 함께 사용하고 있다. 그리고 휴대용 전자기기가 기술의 발달로 가볍고 작아지면서 동력원인 리튬전지의 개발방향도 고밀도와 경량화로 초점이 맞추어지면서 리튬전지의 구조와 성분이 큰 변화를 이루고 있다. 특히 최근 리튬 셀이 원통형에서 박막형으로 구조가 크게 바뀌고 있다. 국내에서 발생하는 페리튬이온전지의 구성성분비는 표 6. 과 같다.

표 6. 리튬이온전지의 구성성분비(단위: wt%)

Cathode (LiCoO ₂)	Case (SS)	Collector (Cu/Al)	Tap (Ni)	Cap (Ni)	Vent (Al)	Anode (C)	Electrolyte (PC/EC)	Separator (PP/PE)	Gasket (PP)
27.4	22.8	13.7	1.1	1.1	0.7	16.0	13.7	2.3	1.1

나. 리튬전지의 재활용 기술현황

국내에서 리튬 1차 전지를 재활용하고 있는 업체는 없는 실정으로 현재 전량 매립되고 있으며 리튬이온전지의 경우 한국지질자원연구원에서 재활용 공정을 연구하고 있다. 페리튬이온 전지를 파쇄, 자력선별, 분급 등으로 전극활물질만을 선택적으로 농축시킨 뒤 환원제로 과산화 수소를 사용하는 황산침출법으로 리튬과 코발트를 침출시킨 뒤 중화침전 방법으로 코발트를 우선 회수한 뒤 탄산염을 투입하여 리튬을 탄산리튬으로 침전시켜 회수한다.

리튬 1차 전지에 포함되어 있는 리튬 금속은 습기를 품고 있는 공기와 만나면 격렬히 반응하여 열과 수소가스를 발생하여 폭발 위험성이 있으므로 페리튬전지를 파쇄하기 위해서 미국 캘리포니아 소재 Toxco사에서는 냉각-파쇄공정을 개발하였다. 액체 아르곤 내에서 페리튬 전지를 -195℃까지 냉동시킨 뒤 NaOH나 Na₂CO₃ 수용액에 넣은 뒤 전지 케이스를 부수면 리튬금속 조각들이 용액위로 떠오르며 발열반응과 수소발생이 진행된다. 이때 발생하는 수소가스를 배출시키면 격렬한 폭발은 일어나지 않으며 용액 내 가성소다는 산성 전해액을 중화시키고 리튬은 반응하여 리튬수산화물, 리튬황화물, 리튬탄화물 등을 생성시킨다. 안정화된 페리튬 전지를 원하는 크기로 반복하여 분쇄한 뒤 스크랩 금속을 분리하고 용액으로부터 탄산리튬(Lithium Carbonate)을 회수한다.

한편 페리튬전지로부터 고순도 리튬염을 회수하는 프로세스를 뉴질랜드의 퍼시픽리튬사에서 개발 중에 있다. 파쇄된 페리튬전지를 물에서 용해시키면 수용성의 리튬염과 구리, 알루미늄, 코발트 등의 불순물들이 수 ppm에서 수백 ppm까지 공존하며 이들은 이온교환 멤브레인을 통하여 분리되어 음극실로 수산화리튬만이 농축되며 정제된 리튬수산화물 수용액으로부터 고순도 탄산리튬을 침전물로 회수하는 프로세스로서 1kg의 리튬을 제조하는데 13kwh의 에너지가 소모된다.

일본 도시바에서는 페리튬이온전지를 시간당 10kg씩 처리할 수 있는 재활용공정의 파일럿 플랜트를 개발하였다. 폐전지를 해체하고 자력선별, 크기선별, 비중선별법으로 코발트 성분을 농축한 뒤 황산을 침출제로 습식침출하여 플라스틱, 케이스 등을 분리하고 침출용액으로부터 수산화코발트를 침전시킨다. 필터프레스로 침전물을 분리하고 입자직경을 조절하여 순도 99.8%의 구상코발트를 회수한다. 침출여액으로부터 리튬이온만을 이온교환막을 사용하여 정제한 뒤 탄산리튬으로 침전, 회수하면 99.9%의 탄산리튬을 회수할 수 있다.

출처:리사이클링백서, 한국지질자원연구원 손정수박사