

폐전지의 재활용 처리과정 및 기술현황

전문연구위원 김영철

1. 개요

- 지난 20년간 폐전지의 재활용을 위해 많은 노력이 기울여져 왔으며, 특히 유럽에서는 새로운 기술들을 개발하여 실용화하고 있음.
- 여기서는 납축전지를 제외한 휴대용 전지의 종류와 재활용 기술현황을 살펴보고, 특히 폐전지의 수거 및 분류과정과 폐전지의 종류에 따라 다르게 적용되는 재활용처리기술을 중점적으로 분석하고 있음.

2. 연구내용

- 전지의 종류 및 특성
 - 전지는 화학적 에너지를 전기적 에너지로 전환시켜주는 장치이며, 일반적으로 양극·음극·전해질 및 분리막으로 구성되어 있는데, 성능과 특성이 서로 다른 것은 전극과 전해질의 재질이 다르기 때문이며, 분리막의 재질은 대개 폴리머, 종이 또는 판지이고, 외부용기는 강철, 폴리머 또는 판지로 제조되고 있음.
 - 가정용 전지의 부품으로서 위험성이 있는 물질은 수은·납·구리·아연·카드뮴·망간·니켈·리튬 등임.
 - 가정용 전지는 1회용품인 일차전지와 재충전이 가능한 이차전지로 구분되는데, 일차전지 중 대표적인 것은 아연탄소전지와 알칼리망간전지이며, 크기는 AAA·AA·C·D 및 9V로 표시됨.
 - 미국의 가정용 전지산업은 25억\$ 정도의 규모이며, 연간 9억 개가 판매되어 그 금액은 30억\$ 정도로 추산되고, 유럽에서는 2000년에 5억 개가 생산되고 있는데, 아연탄소전지가 39%, 알칼리망간전지가 51%의 점유율을 보이고 있음.

- 아연탄소전지는 양극으로 사용되는 탄소와 MnO_2 를 탄소봉에 접촉시키며 둘러싸고 음극으로는 아연용기를 사용하며, 아연은 납 0.05~0.5%와 카드뮴 0.01~0.05%를 함유하고 있고 강철외피로 보호되며, 전해질로는 NH_4Cl 과 $ZnCl_2$ 를 사용하고, 분리막으로는 플라스틱이나 아스팔트를 먹인 판지를 사용함.
- 알칼리망간전지는 음극의 아연분말을 황동의 봉에 접촉시키고 양극인 탄소와 MnO_2 를 강철용기에 접촉시키는 방식이며, 알칼리 전해질로는 pH 약 14인 KOH를 사용함.
- 유럽의 휴대용 전지 중 8%를 차지하는 재충전전지는 니켈카드뮴(NiCd)전지 38%, 니켈수소(NiMH)전지 35%, 리튬이온전지 18%의 점유율을 보이고 있음.
- 재충전의 니켈카드뮴전지는 양극으로 카드뮴, 음극으로 $Ni(OH)_2$, 전해질로 KOH와 $Li(OH)_2$ 의 혼합물을 사용하며, 1995년 기준으로 유럽에서 팔린 니켈카드뮴전지의 80% 이상이 휴대용이었고, 미국에서도 2000년에 7,500만개가 팔렸는데, 니켈카드뮴전지는 가장 많이 사용되는 전지 중의 하나이지만 폐기처리가 어려운 전지임.
- 니켈카드뮴전지의 폐기처리가 어려운 점은 다른 재충전전지의 개발 계기가 되고 있으며, 비싸기는 하지만 환경친화적인 니켈수소전지의 이용이 증가하고 있음.
- 1990년대에 들어서며 새롭게 시장에 진입한 리튬전지는 양극인 리튬금속이 부식으로 발생하는 습기와 강하게 반응하여 연소되는 특성을 가지고 있기 때문에 안전성에 문제가 있으며, 이차전지인 리튬이온전지는 양극으로 $LiCoO_2$, $LiNiO_2$, $LiMn_2O_4$ 등을 사용하고 음극으로 흑연을 사용하며 전해질로 $LiClO_4$, $LiBF_4$, $LiPF_6$ 와 같은 물질을 용해한 유기액체를 사용함으로써 리튬을 금속형태로 함유하고 있지 않지만, 그러나 대부분의 리튬전지 전해질은 유해한 물질이고 연소성이 있음.
- 리튬폴리머전지는 리튬이온전지와 유사하지만 전해질로 사용되는 폴리머가 고체성이기 때문에 제조공정이 매우 단순하고 다양한 구조의 전지형태가 가능하며 극단적인 얇은 구조도 가능한 장점이 있음.

- 1989년에 발명되고 1990년대에 일본에서 먼저 상용화된 니켈수소전지는 용량이 높고 안전하며 환경친화적인 장점 이외에도 $-20 \sim -60^{\circ}\text{C}$ 의 넓은 작동온도범위, 500~1000주기의 긴 수명, 낮은 자기방전율을 가지고 있는데, 양극은 다공성의 니켈판에 활성체로서 니켈수소화물이 첨가된 것이고 음극은 금속기판에 Mm-Ni-Co(Mm은 소량의 혼합금속)와 같은 수소저장금속분말을 입힌 것이며 전해질로는 보통 칼륨수소화물을 사용함.

□ 폐전지의 최종처리방안

- 폐전지의 최종적 처리방안에는, 1) 도시고형폐기물(MSW, Municipal Solid Waste)로서 매립처리(landfill), 2) 매립처리의 한 방법이지만 환경에 영향을 주지 않도록 격리하는 안정화처리(stabilization), 3) MSW처리의 한 방법으로 이용되는 소각처리(incineration), 4) 습식 또는 건식야금으로 재활용, 등의 방법이 있음.

○ 폐전지와 중금속의 환경오염

- 가정용 전지의 용기는 종이, 플라스틱 또는 금속으로 만들어져 있고, 이들이 파손되는 정도에 따라 폐전지의 내용물이나 침출수에 녹아드는 금속이 환경에 미치는 영향이 달라질 수 있음.
- 따라서, 매립된 폐전지의 환경오염은 폐전지 용기의 변성 또는 분해 비율, 폐전지에 남아있는 전하량의 정도, 침출수에 노출되는 정도, 매립지의 산소 함유상태, 등의 조건에 따라 달라지며, 매립된 금속이 이동할 가능성이나 지하수의 오염가능성도 매립지의 설계나 매립 및 유지관리에 영향을 미치는 요인임.
- 폐전지의 소각처리에도 중금속이 공기 중으로 퍼져나갈 위험성과 타고남은 재에 집적되는 중금속을 매립해야 하는 문제점이 있으며, 전지에 함유되어 있는 금속 중에서 수은·카드뮴·납 등의 환경오염이 심각한 편이고, 특히 수은은 가스로 방출될 수 있으며 카드뮴과 납은 재에 집적되어 오염될 수 있음.
- 폐전지의 금속이 미치는 환경오염연구는 매립장이나 소각처리에 대한 오염요건이 점차 강화되는 추세에 있기 때문에 아직까지 연구가 계속되고 있는 분야이며, 오염도의 측정이나 위험도 분석의 기술도 지속적으로 개선되고 있음.

○ 폐전지의 수거 및 분류

- 2000년 11월에 발표된 영국 환경전문 컨설팅업체 ERM의 수명주기 평가(LCA, Life Cycle Assessment)연구에 의하면, 철강산업의 재료 회수기술을 적용하여 전지를 재활용하게 되면 환경오염을 크게 감소시킬 수 있지만, 폐전지의 수거활동이 그보다 더 큰 효과를 가지는 것으로 분석되고 있으며, 따라서 폐전지의 수거를 다른 폐기물 수거 체제와 연계하여 수거율을 크게 높이고 또한 높은 수거율을 계속해서 유지하는 것이 환경오염 감소를 위해 중요한 사항이 되고 있음.
- 유럽에서 폐기물 수거와 폐전지 수거를 연계시킨 예를 들면, 1) 스웨덴은 폐전지 수거상자를 폐지 수거통에 부착시켜 놓았고 독일 및 포르투갈에서도 같은 방법을 시도하고 있으며, 2) 네덜란드는 가정용 폐기물에서 자석을 사용하여 폐전지를 수거하는 프로젝트가 진행 중에 있고, 3) 또한 여러 나라에서는 폐기된 전기제품에서 전지를 따로 수거하고 있음.
- 폐전지 수거는 소비자의 행동양식에 크게 의존하는데, 최근에 독일의 조사에 의하면, 네덜란드와 벨기에에는 80~90%의 국민이 폐전지 수거체제를 알고 있지만 30~50%만이 그 체제를 이용하고 있으며, 또한 산업이 앞장서는 것보다는 공공기관의 수거활동 장려가 보다 효과적이고, 목표수거율을 달성하기 위해서는 어느 정도의 기간이 필요한 것으로 나타났음.
- 또한, 유럽은 국가별로 여건이 다르지만, 모든 국가에서 일인당 50~130g의 폐전지 수거목표를 달성할 수 있으며, 생산업자나 수입업자는 폐전지 수거를 책임질 수 없고, 일차전지와는 달리, 휴대용 재충전전지는 전기제품에 들어있는 채로 수거되는 경우가 많은 것으로 나타났음.
- 1980년대에 처음으로 폐전지의 재활용이 연구되었을 당시의 주요 관심사는 여러 종류의 전지를 다루어야 하는 재활용과정을 찾아내는 것이었으나, 재충전전지가 도입되면서부터는 폐전지의 분류작업이 중요하게 되었고, 특히 화학적 분류작업이 이루어질 수 있으면 재활용과정은 훨씬 효과적인 방법으로 처리될 수 있을 것임.
- 네덜란드는 고속작동의 폐전지 분류기계를 사용하고 있으며 각 전지의 자장을 이용하여 선별하는 분류센서는 Philips사가 설계하였는데, 2초에 하나의 전지를 분류하고 99%의 정확도를 보이고 있음.
- 분류속도를 높이기 위해 3단계로 분류방법을 구분한 기술에서는, 먼저 그물망으로서 초소형 버튼전지(button cell)를 골라내고, 다음으로

자장선별법에 의해 자장을 가진 전지를 골라내어 형태와 크기로 분류하며, 이 과정에서 비자장의 판지용기 아연탄소전지를 골라내고, 마지막으로 분류센서(TRI-MAG)에 통과시켜 크기, 질량, 전자장의 특성별로 분류하며, 최종적으로 자외선센서로서 전지의 수은함유 표시를 읽어내어 수은함유전지를 골라내게 됨.

- 독일에서는 광인식 시스템으로서 상표에 적힌 정보를 읽어 99%의 정확도와 초당 24개의 속도로 전지를 선별하는 BSA 전지분류시스템을 사용하고 있고, 또한 X선을 사용하는 시스템(SOBRAREC)은 아연탄소전지, 알칼리망간전지, 니켈수소전지, 리튬전지 및 수은전지를 초당 12개의 속도로 분류하고 있으며 2001년부터 이 기계를 사용하는 폐전지 재활용처리시설이 가동되고 있음.
- 독일의 EPBA/SORTBAT 및 EUROBATRI 폐전지 재활용처리시설은 특이하거나 큰 전지들을 손으로 골라내는 작업을 한 후에 전기역학적 센서를 사용하여 자장, 질량, 크기 등에 따라 폐전지를 선별하고, 등근 전지들은 자장분리기로 보내어 초당 6~8개의 속도로 선별하지만, 그 중에서 대략 10%의 비율인 비자장전지(판지용기의 아연탄소전지)는 자동적으로 분류되지 않음.
- 알칼리망간전지와 아연탄소전지의 재활용을 위해서는 수은의 함유 여부를 가려내는 것이 중요하며, 1990년대 중반부터 유럽에서는 수은이 없는 전지만을 생산하게 되었지만, 폐기물에는 아직까지 수은함유전지가 나오고 있음.

○ 전지의 재활용

- 폐전지의 재활용에는 화학적 구성분의 확인이 중요하고 나라마다 환경적 규제가 다른 점도 고려되어야 함.
- EPBA(European Portable Battery Association)는 수은을 함유하지 않은 알칼리망간전지와 아연탄소전지를 강철생산의 전기로(electric arc furnace) 또는 아연생산의 회전로(rotary furnace)에서 야금적 처리방법으로 재활용할 수 있음을 증명하였는데, 그러나 수은을 함유한 경우는 높은 온도에서 처리해야 하는 어려움이 있음.
- 독일의 ARGE OKO BAT, ACCUREC, DK, NIREC, NQR, REDUX, VATRA 등의 회사들은 수은을 함유하지 않은 폐전지를 재활용하고 있으며, 프랑스의 CITRON, SNAM, VALDI 등의 회사들도 재활용하고 있고, 미국도 INMETCO, RMC 등의 회사가 재활용하고 있음.

○ 폐전지의 재활용처리기술

- 폐전지의 재활용처리과정은 금속의 야금처리기술을 사용하고 있으며, 사전처리과정에서 밀도나 전도도 및 자장특성이 다른 금속을 종류별로 선별한 후에 습식 또는 건식 야금처리를 하게 됨.
- 독일의 NIREC사는 진공밀링(vacuum milling)으로 니켈을 분리하여 재활용하는 공정을 개발하였는데, NiMH전지를 밀링하는 경우에는 수소가 방출되기 때문에 진공에서 처리하는 것이 필수적임.
- 미국의 Toxco사에서는 액체 아르곤에서 리튬전지를 -195°C 까지 냉각시켜 파쇄하는 재활용공정을 개발하여 이용하고 있음.
- 습식야금처리법(hydrometallurgical processes): 많은 국가에서 아연-탄소전지와 알칼리망간전지를 파쇄하고 그 분말을 침출제로 처리하여 아연과 망간을 걸러낸 뒤에 재활용하는 기술을 이용 중에 있음.
- 미국의 BATENUS사 처리법은 여러 종류의 건전지가 혼합된 폐기물을 처리하는 기술로서, 폐전지를 선별하여 여러 단계의 기계적인 파쇄공정을 거친 후에 황산을 침출제로 사용하고 전기분해로 회수하며, 수은함유의 폐전지는 분리하여 따로 처리하고 있음.
- 일본의 도시바는 리튬이온폐전지를 해체하여 코발트 성분을 농축한 뒤 황산을 침출제로 사용하여 재질별로 분리하고 침출용액으로부터 수산화코발트를 침전시켜 코발트를 회수하며, 침출여액으로부터 리튬이온을 정제한 뒤에 탄산리튬으로 침전하고 회수하는 공정을 개발하였음.
- 건식야금처리법(pyrometallurgical processes): 폐전지를 원료물질로 조달하고 강철의 야금과정에서 부산물로 나오는 폐전지 재질을 이차적 야금으로 열분해하여 재활용할 수 있으며, 수은을 함유하지 않은 전지만 취급할 수 있음.
- 독일의 ISP(Imperial Smelting Process)처리법은 아연전지를 재활용하는 건식야금처리기술이며, 또 다른 WAELZ처리법도 회전로(rotary furnace)에서 아연·카드뮴·납 등을 회수하여 재활용하는 기술임.
- 건식야금처리법은, 1) 물과 수은을 증발시키고 유기물을 가스로 방출시키는 열분해, 2) 용광로에서 열분해 후에 남은 잔사를 $1,500^{\circ}\text{C}$ 내외에서 환원처리, 3) 열분해로 생성된 가스는 $1,000^{\circ}\text{C}$ 내외에서 태우고 다이옥신 발생을 방지하기 위해 급랭시키는 과정, 등을 거치게 됨.
- 1989년에 스위스에서 개발된 RECYTEC 처리법은 폐전지 혼합물을 열분해와 자장선별로 아연을 재활용하는 방법인데, 지금은 NiCd전지를 제외한 모든 폐전지에 활용되고 있음.

- 일본의 Sumimoto는 NiCd전지를 제외한 모든 종류의 폐전지를 재활용할 수 있는 건식야금처리기술을 개발하였고, 스위스의 BARTEC사도 Sumimoto사의 기술을 수정하여 폐전지 이외의 폐기물에게까지 적용하고 있으며, 프랑스의 CITRON도 유사한 기술을 개발하였음.
- NiCd전지는 카드뮴 때문에 증류법으로 수은이나 아연을 회수하기가 어렵고 또한 니켈과 철을 야금적으로 분리하기가 어려워 다른 전지와 분리하여 취급할 수밖에 없는데, 프랑스의 SNAM-SAVAM처리법과 스웨덴의 SAB-NIFE처리법은 모두 폐쇄 용광로를 사용하여 카드뮴을 850~900℃에서 증류하고 99.95%의 카드뮴을 얻는 방법임.
- 독일의 ACCUREC사는 진공에서 용광로를 사용하여 증류하는 방법으로 NiCd전지를 재활용처리하고 있으며, 카드뮴과 페로니켈합금을 회수할 수 있고, 한편으로 리튬전지 재활용기술을 개발하고 있음.
- 미국은 INCO사의 자회사인 INMETCO사가 전기로에서의 고온처리법으로 NiCd전지를 재활용하고 있으며, 이 방법은 SNAM-SAVAM처리법이나 SAB-NIFE처리법과 동일한 것임.
- 리튬전지를 재활용하는 기술도 개발되고 있으며, 일본 SONY사의 기술은 소각처리 후에 코발트를 회수하는 기술이고, 독일 ACCUREC사의 기술은 LiMnO₂를 진공 증류하는 기술이며, 프랑스의 SNAM사도 건식야금처리법의 리튬전지 재활용기술을 개발 중에 있음.

3. 결론

- 납축전지를 제외한 휴대용 전지의 종류와 전반적인 재활용 기술현황을 살펴보았으며, 폐전지의 수거 및 분류과정을 분석하였고, 특히 폐전지의 재활용처리에 따르는 기술적 어려움과 아연탄소전지, 알칼리망간전지, NiCd전지, 니켈수소전지, 리튬전지 등의 전지 종류에 따라 달리 적용되는 재활용처리기술을 습식야금처리법과 건식야금처리법으로 나누어 분석하였음.

◁ 전문가 제언 ▷

- 전기 및 전자기술이 발전하고 생활에 편리한 제품들이 쏟아져 나오에 따라 전지의 수요도 급증하고 있으며, 특히 각종 휴대용 전지의 수요량은 연간 20%씩 증가하고 있는 것으로 보고 되고 있다. 이들 폐전지 중에는 인체에 유해한 수은·카드뮴·납 등의 중금속과 KOH 등의 전해액이 포함되어 있으므로 단순 매립되거나 소각되는 경우에 커다란 환경오염을 일으킬 수 있으며, 따라서 세계 여러 나라에서는 폐전지를 재활용함으로써 환경오염을 방지하고 아울러 폐전지 내에 포함되어 있는 은·아연·니켈·코발트·리튬 등의 금속을 회수하여 재활용할 수 있도록 다양한 연구를 진행하고 있다.
- 여기서는 납축전지를 제외한 휴대용 전지의 일반적인 특성과 폐전지의 전반적인 재활용 기술현황을 살펴보고 있으며, 폐전지의 수거 및 분류과정을 분석하고 있다. 특히, 폐전지의 재활용처리에 따르는 기술적 어려움과 아연탄소전지·알칼리망간전지·NiCd전지·니켈수소전지·리튬전지 등의 전지 종류에 따라 달리 적용되는 재활용처리기술을 습식야금처리법과 건식야금처리법으로 나누어 분석하고 있다.
- 우리나라는 차세대 성장산업의 하나로서 이차전지를 꼽고 있으며 폐전지의 재활용에 대해서도 2005년부터 이차전지에 대한 생산자책임재활용제도를 도입하는 등으로 정책적인 관심을 기울이고 있다. 그러나 실제로는 비교적 소량으로 배출되는 산화은전지나 수은전지는 귀금속 등으로 재활용되고 있는 반면에, 다량으로 배출되는 알칼리망간전지 등은 거의 재활용이 되지 않고 있어 새로운 제도의 도입에 따라 전지업계의 부담만 가중된다는 비판도 있다. 유럽이나 미국 및 일본 등에서는 환경오염방지뿐만 아니라 자원의 재활용측면에서도 폐전지의 재활용을 장려하고 있고 유럽연합에서는 2004년부터 모든 폐전지를 재활용하도록 의무화하고 있다. 한편, 폐전지의 재활용 자체보다도 그 수거활동이 환경오염방지에 더 큰 효과를 가지는 것으로 분석되고 있어 유럽에서는 쓰레기 수거함에 폐전지 수거상자를 부착시키는 등의 수거대책을 시행하고 있으며, 공공기관이 국민계몽에 앞장서고 있다. 국가별로 여건이 다르기는 하지만, 유럽에서 국가별 일인당 연간 폐전지수거량 목표를 정하여 폐전지 수거와 재활용을 강화하려는 움직임도 우리의 향후 정책결정에 참고가 될 것으로 사료된다.