

## 리튬 함유 폐액에서의 리튬 농도와 생태독성과의 연관성 연구

진연호, 김보람, 김대원\*

고등기술연구원 신소재공정센터

17180 경기도 용인시 처인구 백암면 고안로 51번길 175-28 고등기술연구원

(2020년 11월 27일 접수; 2020년 12월 23일 수정본 접수; 2020년 12월 23일 채택)

## Correlation between Lithium Concentration and Ecotoxicology in Lithium Contained Waste Water

Yun-Ho Jin, Bo-Ram Kim, and Dae-Weon Kim\*

Institute for Advanced Engineering

175-28, Goan-ro 51beon-gil, Baegam-myeon, Cheoin-gu, Yongin-si, Gyeonggi-do, 17180

(Received for review November 27, 2020; Revision received December 23, 2020; Accepted December 23, 2020)

### 요 약

리튬계 이차전지의 수요는 휴대전화 및 전기자동차 등의 관련 산업의 폭발적인 성장과 더불어 크게 증가하고 있으며, 한국은 전 세계 이차전지 사업의 40%를 점유하는 리튬 이차전지 제조 강국이다. 폐기된 리튬 이차전지의 경우 대부분은 스크랩 형태로 유가금속 회수 차원에서 재활용되고 있으나, 코발트와 니켈 등 유가금속 회수 후 폐액은 잔류 리튬 농도에 따라 일부 폐기되고 있으며, 제조 공정 시 발생하는 폐액에 관한 연구는 전무하다. 뿐만 아니라 리튬 이온 농도에 의한 수계 오염 가능성에 관한 연구는 시도되지 않았으며 해마다 공공하수처리시설의 방류수 수질기준은 엄격해지고 있다. 본 연구에서는 고성능 장시간 목적으로 사용되는 고니켈계 NCM 양극재 제조 공정에서 전극 코팅을 위한 공정에서 발생하는 폐액에 대하여 분석하고, 폐액 처리공정에 대한 과정을 제시하였다. 제한한 제조 공정 폐액 처리 공정별 리튬 이온의 농도 및 pH 영향에 따른 수질오염 척도인 생태독성과의 연관성에 대하여 수질검사와 함께 물벼룩 생태독성 시험을 통해 상관관계를 분석하였다. 또한, 다른 산업군의 생태독성 시험과의 비교를 통해 향후 리튬 공장 폐액에 대한 현실적인 처리 방안에 대하여 서술하였다.

주제어 : 리튬, 폐액, 생태독성, 이차전지

**Abstract :** Demand for lithium-based secondary batteries is greatly increasing with the explosive growth of related industries, such as mobile devices and electric vehicles. In Korea, there are several top-rated global lithium-ion battery manufacturers accounting for 40% of the global secondary battery business. Most discarded lithium secondary batteries are recycled as scrap to recover valuable metals, such as Nickel and Cobalt, but residual wastes are disposed of according to the residual lithium-ion concentration. Furthermore, there has not been an attempt on the possibility of water discharge system contamination due to the concentration of lithium ions, and the effluent water quality standards of public sewage treatment facilities are becoming stricter year after year. In this study, the as-received waste water generated from the cathode electrode coating process in the manufacturing of high-nickel-based NCM cathode material used for high-performance and long-term purposes was analyzed. We suggested a facile recycling process chart for waste water treatment. We revealed a correlation between lithium-ion concentration and pH effect according to the proposed waste water of each recycling process through analyzing standard water quality tests and daphnia ecological toxicity. We proposed a realistic waste water treatment plan for lithium electrode manufacturing plants via comparison with other industries' ecotoxicology.

**Keywords :** Lithium, Waste water, Ecotoxicology, Secondary batteries

\* To whom correspondence should be addressed.

E-mail: mdsimul@naver.com; Tel: +82-31-330-7458; Fax: +82-31-330-7116

doi: 10.7464/ksct.2021.27.1.33 pISSN 1598-9712 eISSN 2288-0690

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

## 1. 서론

최근 휴대폰을 포함한 모바일 장치, 전기자동차(하이브리드 포함), 전기자전거 등 배터리가 필수로 요구되는 다양한 산업군의 폭발적인 성장에 따라 최근 리튬 이온 배터리 수요가 급증하고 있다. 또한 고성능 장시간 사용을 위해 리튬 이차전지는 고니켈계가 제조되고 있다. 이러한 기술적인 발전으로 인해 우리나라는 현재 리튬 이차전지 시장을 선도하고 있다. 현재 고니켈계 리튬 이차전지 제조의 경우, 전지의 특성 향상을 위해 리튬 전구체 하소 후 전극에 코팅하기 전에 수세 공정을 통해 잔여 리튬을 제어하는 공정이 새로 추가되었다. 이때 발생하는 리튬 수세액은 리튬 이온이 용액 내에 400 ~ 5,000 ppm 함유되어 있다. 이러한 폐액은 폐수처리공정으로 유출되는 실정으로 폐액 내 불순물로서는 양극재 미분과 나트륨, 칼륨 등이 일부 포함되어 있으나, 기타 중금속 등은 없는 것으로 알려져 있다.

현재 일부 기업에서 실시되고 있는 리튬 재활용 공정은 인산 리튬 형태로 회수되는 공정으로 재활용 공정 후 폐액 내에 잔류 소량의 인(phosphor) 성분으로 인해 폐액 방류 시 부영양화가 야기 되어 문제화될 가능성이 높아, 인산 리튬 회수 후 폐수 처리에 대한 방법이 시급하며, 특히 생물학적 독성에 대한 근본적인 문제해결이 필요하다. 일반적으로 폐수의 생물학적 독성 유무를 조사하기 위하여 수질오염 공정시험 방법에 따른 분석을 수행한다. 수질오염물질의 배출허용 기준은 환경정책기본법 시행령 기준으로 청정지역, (가)지역, (나)지역, 특례지역으로 구분하고, 생물화학적 산소요구량(biochemical oxygen demand, BOD), 화학적 산소요구량(chemical oxygen demand, COD), 부유물질량(suspended solid, SS)등 항목별 배출 허용 기준을 세분화하고 지역별 하수도법에 의거 공공하수처리시설의 방류수 수질기준을 적용하고 있으며, 해마다 기준은 강화되고 있다[1]. Table 1에 따르면 기존 화학적 산소요구량 항목은 2020년 1월부터 총 유기 탄소량(total organic carbon, TOC)으로 변경되어 수질 내 난분해성 유기물질까지 포함한 전체 유기물질 총량을 측정하기 위해 지침을 개정하였으며, 해마다 수질 기준은 엄격해지고 있다.

산업폐수 방류수의 생태독성 평가는 수계의 생태계에서 생산자와 소비자 역할을 하는 조류, 물벼룩, 어류 등의 영향을 미치는 독성을 조사해 수생태계의 직접적인 연관성에 대한 보고가 있다[2,3]. 본 연구에서는 리튬 폐액 내에 리튬 이온과 생태

독성 간의 상호 연관관계에 관한 연구를 통해 최근 대두되고 있는 이차전지 관련 산업의 폐수처리 방법을 제시하고자 한다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 리튬 폐액 처리 및 모사액 제조

고니켈계 양극재 코팅 수세 공정에서 회수한 리튬 폐액을 원료(as-received)로 하여 전처리 없이, 리튬 폐액 내의 리튬 이온을 포함한 생태독성에 영향을 미칠 수 있는 양이온의 분석을 위해 ICP (inductively coupled plasma, Agilent Tech 4200 MP-AES) 측정을 수행하였다.

입고된 리튬 폐액은 리튬 화합물로 회수를 위해 회전 증발 농축기를 통해 9 L의 폐액을 투입해 원액 플라스크를 80 RPM으로 회전시키고 80 °C에서 실험을 진행하였다. 진공펌프를 이용해 10<sup>-1</sup> torr 압력으로 약 3시간 유지시켜 약 2.5 L의 농축수(condensed solution)를 제조하고, 콘덴서는 칠러를 이용해 -10 °C로 설정하였다. 최종적으로 6.5 L의 응축수(vapor condensate)를 제조하였다. 농축수는 리튬 농도가 15,000 ppm 이상으로 탄산가스 등을 이용해 리튬 화합물 회수 공정을 실시하고[4,5], 회전 증발 농축기로부터 발생한 응축수는 이온교환 수지를 통해 최종 리튬 농도가 1 ppm 이하로 제어하고, pH를 6~7 수준으로 조절하였다. 이온교환 수지 실험은 복합수지(resinlite RSM11, Sejongtech)를 사용하였다. 이온교환 수지 실험은 회전 증발 농축기로 얻어진 응축수 전액을 통액 하였으며, 통액 유속은 원액을 수지량 대비 20 BV/hr로 실시하였다. 사용한 복합수지는 양이온수지 : 음이온수지 = 2 : 3 vol.%로 배합되어 있다. 이온교환 수지 통액 전/후 비교를 통해 리튬 이온 농도, pH, 전도도 등을 측정하였다. pH 및 전도도는 Thermo Fisher Scientific (Orion Star A215, USA)를 통해 측정하였다. 대조군으로, 리튬 이온의 농도가 생태독성에 미치는 영향을 확인하기 위해 리튬 황산염 수화물(lithium sulfate monohydrate, Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O, Sigma-Aldrich, USA)을 증류수에 농도별 용해시켜 제조하여 각각 ICP 측정을 통해 리튬 이온 농도를 측정하고, 생태독성을 시험하였다.

### 2.2. 물벼룩을 이용한 생태독성 실험

물벼룩은 전 세계적으로 분포하고 있으며, 동물성 플랑크톤 집단을 대표하며 담수 먹이사슬의 중요한 위치에 있다. 크기가 작아 다루기 편하며, 실내 배양이 용이하고 약제에 대한 감수성이 높은 특징이 있다[3]. 물벼룩은 아가미에서, 많은 양의 물

Table 1. Standards for the emission of water pollutants (2020.10.17.)

| Region       | Scale<br>Categories | ≥ 2,000 m <sup>3</sup> d <sup>-1</sup> |                              |                             | ≤ 2,000 m <sup>3</sup> d <sup>-1</sup> |                              |                             |
|--------------|---------------------|--|------------------------------|-----------------------------|--|------------------------------|-----------------------------|
|              |                     | BOD<br>(mg L <sup>-1</sup> )           | TOC<br>(mg L <sup>-1</sup> ) | SS<br>(mg L <sup>-1</sup> ) | BOD<br>(mg L <sup>-1</sup> )           | TOC<br>(mg L <sup>-1</sup> ) | SS<br>(mg L <sup>-1</sup> ) |
| Clean Area   |                     | ≤ 30                                   | ≤ 25                         | ≤ 30                        | ≤ 40                                   | ≤ 30                         | ≤ 40                        |
| 가 Area       |                     | ≤ 60                                   | ≤ 40                         | ≤ 60                        | ≤ 80                                   | ≤ 50                         | ≤ 80                        |
| 나 Area       |                     | ≤ 80                                   | ≤ 50                         | ≤ 80                        | ≤ 120                                  | ≤ 75                         | ≤ 120                       |
| Special Case |                     | ≤ 30                                   | ≤ 25                         | ≤ 30                        | ≤ 30                                   | ≤ 25                         | ≤ 30                        |

과 접촉하여 2분 동안 체내 수분의 80%를 교환할 수 있다고 알려져 있어, 독성물질의 민감성이 매우 높으며, 배양과 민감성에서 다른 생물에 비해 유리하다. 국제기구의 생태독성 시험은 *Daphnia magna*를 사용하도록 권장하고 있다. 본 실험에서 생태독성 시험은 수질 오염공정시험기준 제49항 물벼룩을 이용한 급성독성 시험법에 준하여 실험을 실시하였다[3]. 시료별 농도를 6.25%, 12.5%, 25%, 50%, 그리고 100%로 나누어 물벼룩 개체수를 20개 투입하여 유영저해 개체수를 측정하였다. 비교 대조군인 경수(hard water) 제조를 위해 192 mg L<sup>-1</sup> NaHCO<sub>3</sub>, 120 mg L<sup>-1</sup> CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O, 120 mg L<sup>-1</sup> MgSO<sub>4</sub>, 8 mg L<sup>-1</sup> KCl의 농도로 제조하였다. 이때 경도(degree of water hardness)는 160~180 mg L<sup>-1</sup>, 알칼리도는 110~120 ppm, pH는 7.6~8.0으로 측정되었다. 물벼룩을 생태독성 값과 이화학적 항목의 상관분석에 대한 선행 연구 결과에 따르면 생태독성 값과 BOD, COD, 중금속 등의 농도와 상관관계가 매우 낮은 것으로 알려져 있으나[6], 산업시설의 공정마다 폐수 발생 특성을 나타내며, 배출수의 농도가 낮거나 불검출 항목이 많아 상관관계 분석이 매우 낮다는 보고가 있다[3].

### 2.3. 생태독성 값 계산

생태독성 값(toxic unit, TU) 계산은 물벼룩 개체 수 및 누적 유영저해 개체 수를 일으키는 시료 농도(시료별 농도) EC<sub>50</sub>을 100/EC<sub>50</sub>으로 환산한 값이다. 100% 시료에서 물벼룩의 0~10%에 영향이 있으면 TU를 0으로 하고, 100% 시료에서 물벼룩의 10~49%에 영향이 있으면 0.02 X 영향 받은 퍼센트로 TU를 계산한다. 50% 이상 영향이 있으면 EC<sub>50</sub>과 95% 신뢰구간의 통계를 위해 Trimmed Spearman-Kärber Method를 이용해 생태독성 값을 계산하였다. 통상적으로 표준 독성평가 결과는 K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>의 EC<sub>50</sub> 값을 0.9~2.1 mg L<sup>-1</sup> 범위로 신뢰도 평가를 하는데, 모든 생태독성 실험에서 표준 독성평가 결과 1.0~1.1 mg L<sup>-1</sup>의 값을 얻을 수 있었다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 리튬 폐액의 생태독성 결과

발생하는 리튬 폐액의 경우 크게 2가지가 있으며, 앞서 언급

한 고니켈계 양극재 활물질 코팅 1차 수세액 공정에서 독점적으로 수급해 측정하는 경우 리튬 이온 농도는 약 5,000 ppm으로 측정되었으며, 2차 및 3차 수세액이 혼합된 폐액의 경우 전체 폐액 양은 더 많으나 10배 이상 희석되어 리튬 이온 농도는 465 ppm으로 측정되었다.

리튬 이온 농도와 양이온과 기초 수질 검사 결과를 Table 2에 나타냈다. 희석된 리튬 폐액의 경우 리튬 이온 농도가 465 ppm으로 분석되었으며, COD, SS, TN (total nitrogen, 총 질소량), TP (total phosphorous, 총 인량) 값은 수질오염 배출기준에 모두 부합하나, pH가 13으로 측정되었다. pH가 높은 이유는 양극재 제조 공정에서 수산화 리튬 등의 물질이 용해되어 폐액에 혼합된 것으로 추측해볼 수 있다. Table 2에 원료 폐액의 생태독성 시험 결과를 나타냈다. 500 ppm 이하의 리튬 이온 농도와 pH 13인 경우 생태독성 결과 TU > 16으로 측정되었으며, 이는 생태독성 시험 때 시료별 농도를 6.25%까지 희석해도 유영저해 개체율이 시험에 사용된 물벼룩 개체수 대비 100%로 매우 높은 독성을 갖는 것으로 나타났다. 그 밖에 COD, SS, CN, TN, TP 등의 분석 결과 수질오염에 영향을 미치지 않는 미량 검출되었으며, 리튬 이온 농도와 pH가 생태독성에 결정적인 영향을 미친 것으로 판단된다.

리튬 폐액의 수질 분석 결과 대조군(Table 3. reference)에 비해 경도, 염분, TDS, 전도도 등이 큰 차이를 나타내는 것을 확인할 수 있었으나 생태독성에 영향을 미치는 잔류염소 및 암모니아, 중금속(철, 아연, 망간, 구리, 크롬, 납) 등은 검출되지 않았다. 이를 통해 원료 폐액은 pH 값과 리튬 이온 농도가 500 ppm 이하에서 물벼룩을 이용한 생태독성 TU가 16 이상으로 생태독성에 매우 치명적이기 때문에 세밀한 폐액 관리가 요구된다.

### 3.2. 리튬 폐액 모사액 및 리튬 폐액 처리 공정액의 생태독성 결과

Figure 1에 리튬 폐액의 처리 공정도를 도식하였다. 제한한 각 공정도별 리튬의 농도와 수질시험 결과를 Table 4에 나타냈다. pH를 제외한 리튬 이온 농도에 의한 생태독성 결과를 비교하기 위해 리튬 폐액 모사액을 2종(lithium reference solution 1, 2) 제조하여 각각 농도 측정을 위해 ICP 측정할 결과, 리튬 이온 농도는 8.7 ppm과 23.73 ppm으로 측정되었다. 모사액 제조

**Table 2.** Results of several cation concentration and ecotoxicology

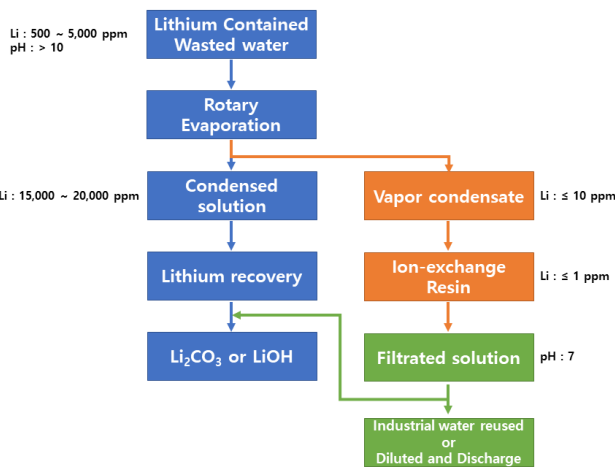
| Sample      | Li (ppm) | Na (ppm) | K (ppm) | COD (mg L <sup>-1</sup> ) | SS (mg L <sup>-1</sup> ) | CN (mg L <sup>-1</sup> ) | TN (mg L <sup>-1</sup> ) | TP (mg L <sup>-1</sup> ) | pH | TU   |
|-------------|----------|----------|---------|---------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|----|------|
| As-received | 465      | 65.4     | 2.1     | 3.4                       | 4.6                      | -                        | 1.2                      | 0.3                      | 13 | > 16 |

**Table 3.** Water quality inspection of as-received sample

| Sample Concentration | pH   | DO (mg L <sup>-1</sup> ) | Hardness (mg L <sup>-1</sup> ) | Salinity (%) | TDS (mg L <sup>-1</sup> ) | Conductivity (μs cm <sup>-1</sup> ) | Residual chlorine (mg L <sup>-1</sup> ) | Ammonia (mg L <sup>-1</sup> ) |
|----------------------|------|--------------------------|--------------------------------|--------------|---------------------------|-------------------------------------|---|-------------------------------|
| Reference            | 7.8  | 5.8                      | 180                            | 0            | 84.2                      | 124.6                               | -                                       | -                             |
| 6.25%                | 9.1  | 5.0                      | 174                            | 0.4          | 315                       | 587                                 | -                                       | -                             |
| 100%                 | 13.4 | 4.2                      | 10                             | 3.6          | 3440                      | 6020                                | 0.0                                     | 0.0                           |

**Table 4.** Results of water quality test of each treatment and ecotoxicology

| Samples                               | Li (ppm) | pH   | TU  | EC <sub>50</sub> | DO (mg L <sup>-1</sup> ) | Hardness (mg L <sup>-1</sup> ) | Salinity (%) | TDS (mg L <sup>-1</sup> ) | Conductivity (μS cm <sup>-1</sup> ) | Residual chlorine (mg L <sup>-1</sup> ) | Ammonia (mg L <sup>-1</sup> ) |
|---------------------------------------|----------|------|-----|------------------|--------------------------|--------------------------------|--------------|---------------------------|-------------------------------------|---|-------------------------------|
| As-received                           | 465      | 13.4 | 16  | -                | 4.2                      | 10                             | 3.6          | 3440                      | 6020                                | 0.0                                     | 0.0                           |
| Li reference solution 1               | 8.7      | 6.4  | 1.5 | 68.3             | 9.7                      | 0                              | 0.1          | 75.1                      | 145.3                               | 0.15                                    | 0                             |
| Li reference solution 2               | 23.7     | 6.6  | 3.1 | 31.8             | 9.5                      | 0                              | 0.2          | 183.6                     | 352                                 | 0                                       | 0                             |
| Vapor condensate (Rotary Evaporation) | 0.5      | 6.4  | 1.4 | 70.7             | 8.9                      | 8                              | 0            | 5.4                       | 11.1                                | 0                                       | 0                             |
| Ion exchange-treated solution         | ≤ 0.01   | 7.2  | 1.4 | 70.7             | 9.0                      | 0                              | 0            | 0.3                       | 1.5                                 | 0.04                                    | 0                             |
| Commercial D.I. water                 | N.A.     | 6.4  | 1.0 | -                | 8.9                      | 0                              | 0            | 0.4                       | 0.9                                 | 0.01                                    | 0                             |
| Industry reference 1                  | N.A.     | 6.5  | 5   | N.A.             | N.A.                     | 196                            | -            | N.A.                      | 2350 (mS cm <sup>-1</sup> )         | N.A.                                    | N.A.                          |
| Industry reference 2                  | N.A.     | 7.2  | 0   | N.A.             | N.A.                     | 228                            | -            | N.A.                      | 1220 (mS cm <sup>-1</sup> )         | N.A.                                    | N.A.                          |



**Figure 1.** Process chart for lithium contained wasted water.

는 수산화 리튬(LiOH)으로 제조할 경우 용해 시 OH<sup>-</sup>에 의해 pH가 12 이상으로 높아지는 강염기 물질이고, 이는 생태독성에 영향 끼치는 것으로 알려져 있다[7]. 리튬 황산염(Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O)을 이용해 리튬 폐액 모사액을 제조 하면 용해 후 수소 이온농도에 영향을 미치는 인자가 없으므로 탈 이온수와 동일한 pH 값이 측정되었다. 따라서 pH의 영향을 배제하고 리튬 이온 농도에 의한 생태독성 영향에 대한 판단이 가능하였다. 회전 증발 농축 공정에서 발생하는 응축수의 경우 원료 폐액이 기화되어 일부 리튬 이온이 응축수 내에 이동하나, 리튬 이온 농도가 이 0.5~2 ppm 이하로 측정되었으며, 농축 시간을 3시간 이상 진행하여 농축수의 양이 2.5 L 이하로 증발되는 경우 응축수 내의 리튬 이온 농도는 수백 ppm 이상 증가할 뿐만 아니라, 농축액 용액 내에 리튬 이온 고농축화로 인해 석출(precipitation)이 진행되는 것을 확인할 수 있었다. 응축수내 리튬 이온 농도를 10 ppm 이하 저농도로 유지하기 위해 증발량 및 농축량을 일정하게 유지하는 것이 매우 중요하다.

회수한 응축수의 생태독성 TU가 1.4로 측정되었으며 TU ≤ 1로 관리되어야 하는 사업소에서는 응축수 형태로 방류가 불가능하여, 응축수 내에 리튬 이온을 포함한 불순물을 0.1 ppm 이하로 제거하기 위해 이온교환 수지를 이용해 잔류 이온을 완전히 제거하였다. 이때 응축수의 초기 전도도는 약 11~100 μS cm<sup>-1</sup>로 공정마다 약간의 차이는 발생하였으나, 이온교환 수지 통과액 측정결과, 전도도는 1 μS cm<sup>-1</sup> 이하로 유지되었다. 그러나 이온교환 수지를 이용해 양·음이온을 제거했음에도 불구하고 TU는 1.4로 측정되었으며, 이때 리튬 이온의 농도는 ICP 측정 결과 0.01 ppm 이하로 측정되었고, 전도도는 1.46 μS cm<sup>-1</sup>으로 시판중인 탈 이온수급에 준하는 용액으로 판단되었다. 시판 중인 탈 이온수를 이온교환수지 통과액과 비교를 위해 용액 내에 양·음이온을 포함해 불순물이 완전히 제어된 시약급 탈 이온수를 비교군으로 생태독성을 시험하였다(Table 4). 탈 이온수(ThermoFisher Scientific, 중금속 최대 0.01 ppm 이하, 실리카 0.01 ppm 이하)는 0.87 μS cm<sup>-1</sup>의 전도도를 갖는 제품으로 생태 독성 시험 결과 TU가 1로 측정되었다. 시판되는 탈 이온수 역시 생태독성 1 미만으로 관리되어야 하는 사업장에서는 직접적인 방류가 불가능하고, 시판되는 탈 이온수에 1 ppm 이하의 극미량의 리튬 이온 등의 불순물이 혼입되면 TU가 1 이상으로 상승할 수 있으며, 이는 방류가 불가능한 생태독성 값이다. 따라서 유사 이차전지 제조 공정에서 발생하는 리튬 포함 폐액의 처리 경우 불순물 포함 리튬 이온의 농도를 최소화 하는 것이 매우 중요하다.

Table 4의 산업 대조군 1(industry reference 1)은 알루미늄 제조 공장에서 발생한 폐수로 압연, 압출 및 연신 제품 생산 공장으로 구리 0.008 mg L<sup>-1</sup>, 아연 0.004 mg L<sup>-1</sup>로 생태독성 유발 물질로 알려진 구리 및 아연의 농도가 낮은 것으로 나타났다. 아연은 형태에 따라 생태독성과 관련이 있다[8]. 그러나 BOD 62.7 mg L<sup>-1</sup>, COD 36.1 mg L<sup>-1</sup> 등이 배출허용 기준을 초과하였고, 복합적인 인자들로 인해 TU 값이 5로 측정되었다. Table 4

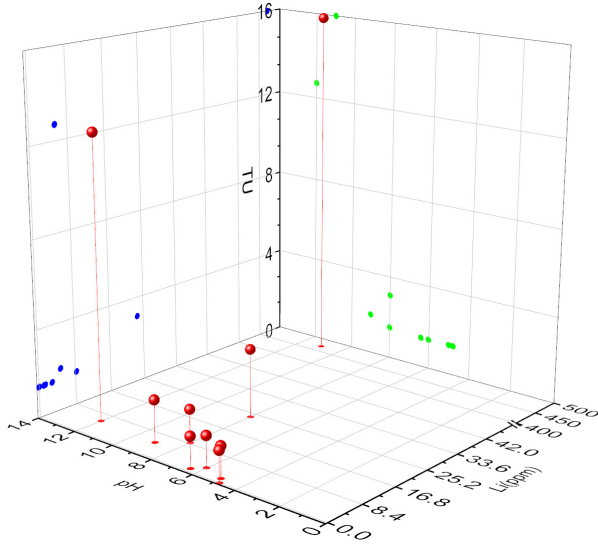


Figure 2. Correlation analysis of TU, Li ion concentration and pH

의 산업 대조군 2 (industry reference 2)은 페인팅 및 코팅 제조 업체로 도장 및 기타 피막처리업으로 BOD, COD를 포함한 배출 허용 기준에 따르면서 전도도가  $1,220 \text{ mS cm}^{-1}$ , 경도가  $228.4 \text{ mg L}^{-1}$ 로 측정되었다. 중금속은 철  $0.04 \text{ mg L}^{-1}$ , 아연  $0.005 \text{ mg L}^{-1}$ 로 전도도 및 불순물이 측정되었으나, TU는 0으로 분석되었다[7]. Figure 2에 본 실험 결과를 바탕으로 생태독성 TU, 리튬 이온 농도, pH의 상관관계를 도식화 하였다. 이온교환수지 처리액의 경우 중금속 및 철 등 생태독성에 직접적인 영향을 미치는 물질이 없음에도 불구하고 생태독성 TU는 1.4로 폐액 처리가 난해한 것을 확인할 수 있었다.

이온교환수지 공정을 거친 리튬 폐액 처리 용액(filtrated solution)을 방류하기 위한 리튬 폐액의 처리 기준은 리튬 이온의 농도에 국한된 것이 아니라 물의 경도( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ 의 농도, Hardness) 등이 복합적으로 고려되어야 한다. 해수 담수화의 경우 인위적인 경도 조절을 위해 미네랄을 첨가한다. 일반적인 경수의 경우를 생태독성 표준 대조군으로 수행하며, 이때 경도는  $160 \sim 180 \text{ mg L}^{-1}$ 이며, 사람이 음용 가능한 범위는  $40 \sim 100 \text{ mg L}^{-1}$  수준이다. 특히 폐액 처리된 리튬 폐액과 탈 이온수의 경우 경도가  $0 \text{ mg L}^{-1}$ 으로 측정되어 물벼룩을 이용한 생태독성 시험에서 수생물의 독성발현을 낮추기 위해 물의 경도를 증가시키는 것이 중요하다.

리튬 폐액 공정처럼 리튬 농도가 약 500 ppm인 경우 물벼룩 생태독성 TU가 16으로 분석되었으며, 용액 내 리튬 이온 농도가 약 25 ppm일 때 TU는 3.1 (Table 4)로 리튬 폐액은 통상적인 산업 대조군과 생태독성 시험 비교 시 매우 높다[9,10]. 생태독성에 직접적인 영향을 미치는 인자인 중금속 및 철이 포함된 방류수(산업 대조군 2)는 생태독성이 0으로 측정되었다. 리튬 이온이 포함된 폐액의 방류를 위해 제한한 폐액 처리 공정을 거치고 경도 향상을 위해 상수도를 일부 섞는 방법을 통해 방류가 가능하다. 혹은 이온교환 수지 공정을 거친 탈 이온수 급의 리튬 폐액 처리 용액은 공업수로 재활용하여 사용하는 것이 바람직하다고 할 수 있다.

## 4. 결론

물벼룩을 이용한 생태독성의 경우 리튬 이온의 농도에 의해 매우 민감하게 반응하는 것을 확인할 수 있었으며, 리튬 이온 농도가 0.01 ppm 이하의 환경에서도 TU 값이 1.4로 측정되었다. 비교군인 탈 이온수 상용제품의 경우 TU 값이 1로 측정되었다. 물벼룩의 유영 저하를 막기 위해 일부 전해질 이온(물의 경도와 관련)이 필수로 존재해야 한다. TU 값을 1 이하로 관리하고 방류하기 위해 이온교환 수지 공정까지 처리된 리튬 폐액을 일부 상수도와 희석하거나, 공업용수로 재활용하는 것이 바람직하다.

특히, 이러한 리튬 이온의 농도는 국내 북한강이나 한강에서의 리튬 농도 측정 결과 등을 고려하여 볼 때[11], 용액 내 미량의 리튬 이온 농도 변화 시 생태독성에 치명적일 것으로 사료되며, 향후 리튬 산업 폐액은 더욱 심도 있게 관리되어야 할 것이다.

## 감사

본 연구는 2019년도 산업통상자원부의 재원으로 한국산업기술평가평가원(KEIT)의 지원을 받아 수행한 연구 과제입니다. (청정생산기반산업공생기술개발사업 No. 20004128)

## References

1. <https://www.law.go.kr/engLsSc.do?menuId=1&subMenuId=21&tabMenuId=117&query=Water%20Environment%20conser%20act>
2. Oh, K. T., Kim, J. W., Kim, W. K., Lee, S. A., Yun, H. G., and Lee, S. K., "Ecotoxicity Assessment of Industrial Effluent in Korea," *J. Korean Soc. Water Environ.*, **22**(1), 37-44 (2006).
3. Lee, S. H., and Lee, H. S., "Comparison between Ecotoxicity using *Daphnia magna* and Physicochemical Analyses of Industrial Effluent," *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, **23**(7), 1269-1275 (2014).
4. Kim, D. W., Park, J. R., Ahn, N. K., Choi, G. M., Jin, Y. H., and Yang, J. K., "A Review on the Recovery of the Lithium Carbonate Powders from Lithiumcontaining Substances," *J. Korean Cryst. Growth Cryst. Technol.*, **29**(3), 91-106 (2019).
5. Yang, J. K., Jin, Y. H., Yang, D. H., and Kim, D. W., "A Study on the Reaction of Carbonation in the Preparation of Lithium Carbonate Powders," *J. Korean Cryst. Growth Cryst. Technol.*, **29**(5), 222-228 (2019).
6. Lee, S. J., "Study on Toxicity Identification Evaluation in Industrial Wastewater Using *D. Magna*," Master Dissertation, Hankuk University of Foreign Studies, Korea (2008).
7. Ryu, T. K., Cho, J. G., Kim, K. T., Yang, C. Y., Joung, K. E., Yoon, J. H., and Choi, K. H., "Ecotoxicity Test of

- Wastewater by a Battery of Bioassay and Toxicity Identification Evaluation,” *Environ Health Toxicol.*, **25**(3), 207-214 (2010).
8. Kim, H. S., Kim, Y. H., Kim, Y. H., and Lee, S. K., “Removal of ZnO Nanoparticles in Aqueous Phase and its Ecotoxicity Reduction,” *Clean Technol.*, **22**(2), 89-95 (2016)
  9. Baek, H. J., Kim, H. S., Jung, K. J., Kim, S. C., and Kim, J. H., “Characteristics & Ecotoxicity Assessment of Industrial Effluent using *Daphnia magna*,” *J. GBIHE*, **29**, 116-131 (2016).
  10. Cho, W. S., Kim, S. H., and Yang, H. J., “Ecotoxicity Assessment of Industrial Effluent in Gyeonggi-do,” *J. Environ. Health Sci.*, **37**(2), 113-123 (2011).
  11. Choi, H. B., Ryu, J. S., Shin, W. J., and Vigier N., “The Impact of Anthropogenic Inputs on Lithium Content in River and Tap Water,” *Nat. Commun.*, **10**(1), 5371 (2019).