

폐 이차전지 리사이클링을 위한 건식공정 생성물 분석

김진한, 김용철, 오승고, 전종기*

공주대학교 화학공학과
31080 충청남도 천안시 서북구 천안대로 1223-24

(2021년 1월 21일 접수; 2021년 2월 6일 수정본 접수; 2021년 2월 7일 채택)

Analysis of Dry Process Products for Recycling of Spent Secondary Batteries

Jinhan Kim, Yongcheol Kim, Seung Kyo Oh, and Jong-Ki Jeon*

Department of Chemical Engineering, Kongju National University
1223-24 Cheonan-daero, Seobuk-gu, Cheonan-si, Chungcheongnam-do 31080, Korea

(Received for review January 20, 2021; Revision received February 6, 2021; Accepted February 7, 2021)

요 약

본 연구의 목적은 건식 공정을 통해 폐전지에서 금속을 회수하는 것이다. 특히, 열처리 온도를 변수로 하여 공정 중에 발생되는 액상 및 기상상태의 생성물과 공정 후에 회수되는 고상상태의 생성물에 대하여 정성 및 정량적으로 분석하여 비교하였다. 폐전지의 커버를 제거한 후, NaCl 용액에 침지하여 방전시켰다. 폐전지를 파쇄과정을 통하여 가루형태로 만들어서 산소 분위기의 튜브 전기로에서 폐전지의 용융실험을 수행하였다. 리튬이온 폐전지는 반응온도 850 °C에서 고체상태 생성물의 회수율은 80.1 wt%이었고, 주성분은 27.2 wt%의 코발트였으며 그 외 리튬, 구리, 알루미늄 등이 미량 존재하였다. 니켈-수소 폐전지는 반응온도 850 °C에서 회수율이 99.2 wt%로 건식공정으로부터 손실되는 금속이 거의 없었으며 약 37.6 wt%의 니켈이 주 성분이었다. 그 외, 철을 포함하여 여러 금속을 가지고 있다. 니켈-카드뮴 폐전지는 온도가 증가할수록 카드뮴이 기화되면서 회수율이 65.4 wt%까지 낮아진다. 반응온도 1050 °C에서 회수된 고체상태의 주 금속성분은 41 wt%의 니켈과 12.9 wt%의 카드뮴이었다. 또한 니켈-카드뮴 폐전지는 다른 이차 폐전지로부터 검출되지 않은 벤젠과 톨루엔 성분이 기체상태의 생성물에서 검출되었다. 본 연구 결과는 폐 이차전지의 건식 리사이클링 공정 연구에 기초 자료로서 활용 가능하다.

주제어 : 폐전지, 휴대용 이차전지, 리사이클링, 건식공정, 용융

Abstract : The purpose of this study is to recover valuable metals from spent batteries using a dry process. We focused on the effect of the smelting temperature on the composition of recovered solid and liquid products and collected gaseous products. After removal of the cover, the spent battery was left in NaCl solution and discharged. Then, the spent battery was made into a powder form through a crushing process. The smelting of the spent battery was performed in a tubular electric furnace in an oxygen atmosphere. For spent lithium-ion batteries, the recovery yield of the solid product was 80.1 wt% at a reaction temperature of 850 °C, and the final product had 27.2 wt% of cobalt as well as other metals such as lithium, copper, and aluminum. Spent nickel-hydrogen batteries had a recovery yield of 99.2 wt% at a reaction temperature of 850 °C with about 37.6 wt% of nickel and other metals including iron. For spent nickel-cadmium batteries, the yield decreased to 65.4 wt% because of evaporation with increasing temperature. At 1050 °C, the recovered metals were nickel (41 wt%) and cadmium (12.9 wt%). Benzene and toluene, which were not detected with the other secondary waste batteries, were detected in the gaseous product. The results of this study can be used as basic data for future research on the dry recycling process of spent secondary batteries.

Keywords : Spent battery, Portable secondary battery, Recycling, Dry process, Smelting

* To whom correspondence should be addressed.

E-mail: jkjeon@kongju.ac.kr; Tel: +82-41-521-9363; Fax: +82-41-554-2640

doi: 10.7464/ksct.2021.27.2.139 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

오늘날 정보의 시기적절하고 효율적인 전달에 대한 엄청난 요구로 인해서 실시간 정보 전달을 위한 휴대용 정보교환 플랫폼의 필요성이 크게 증가하고 있다[1]. 휴대폰, 휴대용 컴퓨터, 태블릿 및 웨어러블 전자 장치를 포함한 휴대용 전자 장치(portable electronic devices, PEDs)는 가장 유망한 후보이며 정보 처리 및 공유의 급속한 성장을 촉진했다. PEDs의 전원으로 사용되는 일차전지와 이차전지가 수명이 다하여 폐전지로 버려지게 된다. 전 세계적으로 1년에 사용되는 전지는 약 30만톤 이상으로 알려져 있으며, 이 중에서 일차전지가 전체 중량의 약 80%를 차지하고 있다. 충전하여 200 ~ 400회까지 재사용이 가능한 이차전지로 납축전지가 10%, 니켈-카드뮴전지, 리튬이온전지 등이 나머지 10%를 차지하고 있다[2,3]. 우리나라의 경우는 연간 사용되는 전지의 양이 8억 개가 넘는 것으로 추정할 수 있는데, 2000년의 이차전지 폐전지 발생량 중에서 니켈카드뮴전지 2,200만 개, 리튬전지 약 1,000만 개 정도일 것으로 추정된다. 한편, 리튬이온전지의 경우 2001년 4,000만 셀에서 2009년 1억 2천만 셀로 급증하였다[3]. 한편, 2000년을 기준으로 미국에서 연간 약 30억 개의 배터리가 판매되었으며, 유럽에서는 약 50억 개의 배터리가 생산되었다[4]. 2018년에 EU에서는 191,000 톤의 휴대용 배터리가 판매되었으며, 그 중에서 48%인 88,000 톤이 재활용 폐기물로 수집되었다.

이와 같은 폐전지에는 유해금속인 Pd, Cd, Hg 등이 포함되어 있으며, KOH, NH₄Cl, H₂SO₄ 및 유기용액 등이 전해액으로 사용되고 있어 환경에 미치는 영향을 무시할 수 없다. 또한 Ag, Co, Ni, Mn, Li 등의 유가금속이 포함되어 있으므로 환경을 보호하고 유한한 자원을 효율적으로 사용하기 위한 폐전지의 재활용이 요구되고 있다. 우리나라는 대표적인 이차전지 중 납축전지만 체계가 갖추어져 있다. 납축전지는 경제적 가치 때문에 거의 전량 재활용되고 있지만 나머지 전지의 경우 전량 폐기되고 있는 상황이다. 일차전지는 사회적인 인식과 재활용 정책이 힘입어 한국자원재생공사와 민간단체에서 폐전지의 수거에 큰 관심을 기울이고 있다. 하지만 수거된 폐전지의 효율적인 처리 방법이 개발되지 않기 때문에 그대로 방치하거나 매립하는 경우가 대부분이다. 폐전지의 회수율도 매우 낮다. 최근에 폐전지의 회수율이 증가하고 있지만 아직도 연 2% 미만에 머무르고 있는 상황이다[5]. 따라서 최근 급증하고 있는 리튬이온, 니켈-수소, 니켈-카드뮴 등의 이차전지 폐전지의 재활용 기술개발은 반드시 필요한 상황이다.

폐전지로부터 금속들을 회수하기 위한 다양한 연구가 시도되고 있다[3-10]. 리튬 이차전지의 재활용 기술은 LiCoO₂의 용해 및 코발트의 용매 추출 방법이 사용되고 있다[11-13]. 니켈-카드뮴 전지의 경우는 고온에서 니켈과 카드뮴의 증기압 차이를 이용하여 두 금속을 분리하는 건식법과 전지를 파쇄 후 적정 농도의 황산용액에 투입하여 금속성분인 니켈과 카드뮴을 용해시키고 H₂S와 Na₂S를 이용하여 농축 및 결정으로 제품화시키는 습식법이 사용되고 있다[4]. 또한 Basudev and Lee [7,14,15]은 리튬이온전지의 제조공정에서 발생하는 폐양극

활물질 중 LiCoO₂로부터 코발트를 황산으로 침출한 후 용매추출법으로 분리하여 회수하는 연구하였다. 한편 일본에서는 니켈카드뮴전지, 니켈수소전지, 리튬 이온 전지 등을 건식법을 사용하여 금속자원으로서 유효이용이 가능한 형태로 재생처리를 하고 있다. 건식법은 폐전지를 파쇄하고, 진공 가열로에서 고온 처리를 하여 금속을 회수한다. 배기가스는 연소 버너, 가스 냉각탑 및 탈취장치를 거쳐서 유해물질을 제거 한 후에 배출하고 있다. 건식공정의 장점은 별도의 전처리 없이 전지 전체를 용융기(smelter)에 투입함으로써 인건비를 절감하는 것이 특징이다. 또한 습식법에 비해 유해 폐수가 적게 발생한다는 장점도 있다.

건식법에 의한 이차전지 폐전지의 재활용을 위해서는 먼저 폐전지로부터 양극 활물질을 분리하는 공정이 필요하며, 다음으로 양극 활물질로부터 금속을 회수는 공정이 필요하다. 이때 회수된 양극 활물질은 처리공정에 가열 등의 공정을 거치므로 특성의 변화가 일어날 수 있다. 한편, 양극 활물질로 사용되는 이차전지들은 제작 공정 중에서도 폐전지로 발생된다. 양극 활물질의 금속회수에 관한 연구는 다양하게 수행되어 왔다[16-18]. 그러나 이차전지 중에서 최근 사용량이 급증하고 있는 니켈-카드뮴전지, 니켈-수소전지, 리튬이온 전지의 폐전지로부터 금속을 회수하기 위한 건식 공정에서 배출되는 폐전지의 성분에 대한 정성 및 정량 분석 결과는 아직까지 찾아보기 힘들다.

본 연구는 다양한 이차전지 중 리튬이온, 니켈-수소, 니켈-카드뮴전지 폐전지를 이용하여 건식공정으로부터 금속을 회수하기 위한 연구를 하였다. 특히, 열처리 온도를 변수로 하여 공정 중에 발생하는 액상 및 기상상태의 생성물과 공정 후에 회수되는 고상상태의 생성물에 대하여 정성 및 정량을 분석하여 비교하였다.

2. 실험방법

2.1. 폐전지 시료 제조방법

본 실험의 전지는 휴대전화의 리튬이온 전지와 SANYO 에 네루프 2000 mA 니켈-수소 전지 및 (주)감양에서 제조된 니켈-카드뮴전지를 사용하였다. 준비된 이차전지 폐전지의 시료 제조과정은 다음과 같다(Figure 1). 폭발 및 화재 위험성을 예방하기 위하여 폐전지의 코팅제를 제거하였다. 코팅제가 제거된 700 g의 이차전지 폐전지가 방전이 되도록 1 M NaCl 수용액 1 L에 24 h 동안 담가두었다. 방전된 폐전지를 150 °C에서 1 h 동안 건조시키고 보다 정밀한 실험 측정을 위하여 전지 내부의 Paste형태로 이차전지 폐전지를 감싸고 있는 알루미늄 커버를 제거하였다[8]. Paste형태의 이차전지 폐전지는 파쇄과정을 통하여 가루형태로 만들고 sieve를 이용하여 125 μm 이하의 시료들로 분리하였다.

2.2. 건식공정방법

Figure 2에 건식 공정 실험 과정을 나타냈다. 각각 50 g의 리튬이온, 니켈-수소, 니켈-카드뮴전지가 사용되었다. 준비된 시료들은 알루미늄으로 제작된 도가니에 배치하였다. 준비된 시

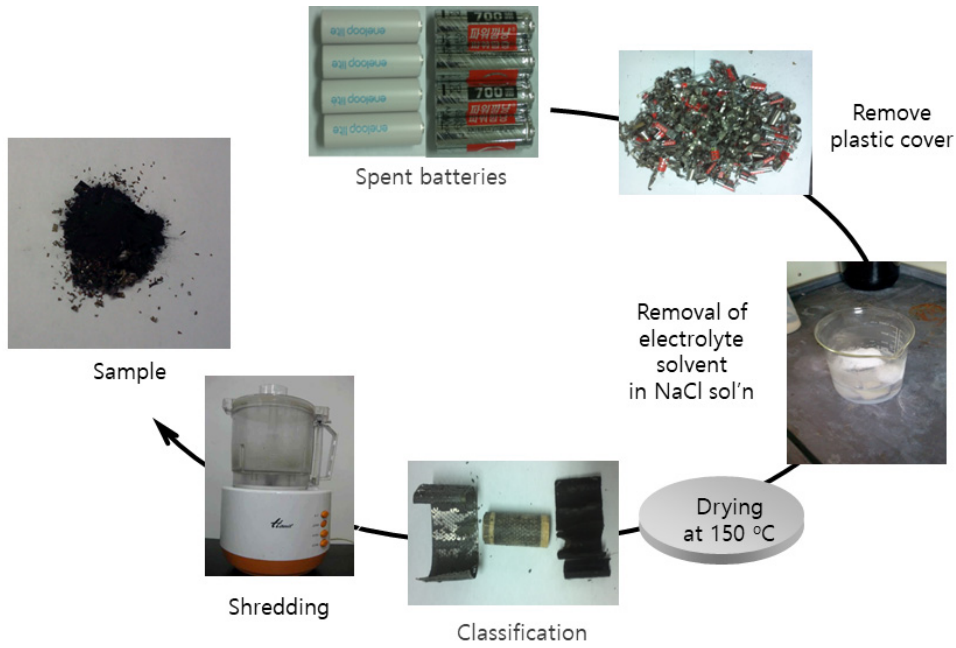


Figure 1. Pretreatment procedure of the spent secondary batteries.

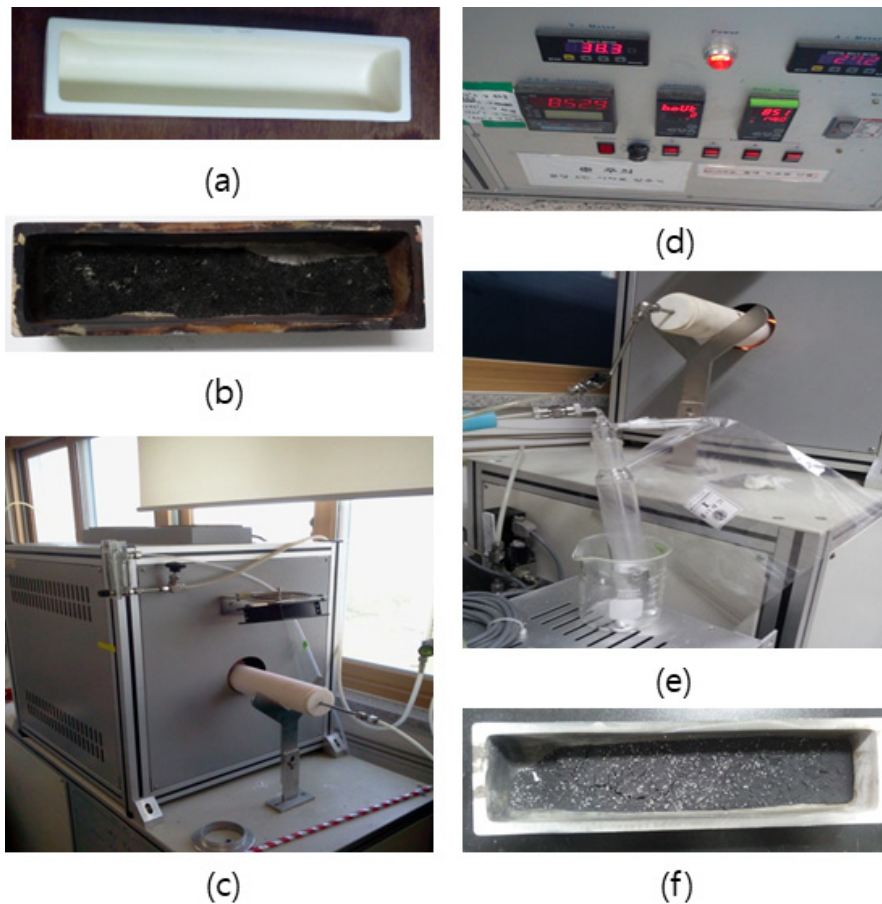


Figure 2. Experimental set-up for the secondary batteries recycling. (a) Crucible, (b) Pre-treated sample in crucible, (c) Alumina tube equipped in tubular furnace, (d) Temperature controller, (e) Tedlar bag for gas collection, (f) Products.

료들은 미국에서 제작된 알루미나 튜브(OD 70 mm × ID 60 mm × L 1000 mm)의 가운데에 고정시켰다. 분당 10 cc의 산소

분위기 속에서 실험이 진행되었다. 이때 온도를 올리기 위한 퍼니스는 (주)Youlsan에서 제조된 Super Tube Furnace를 이용

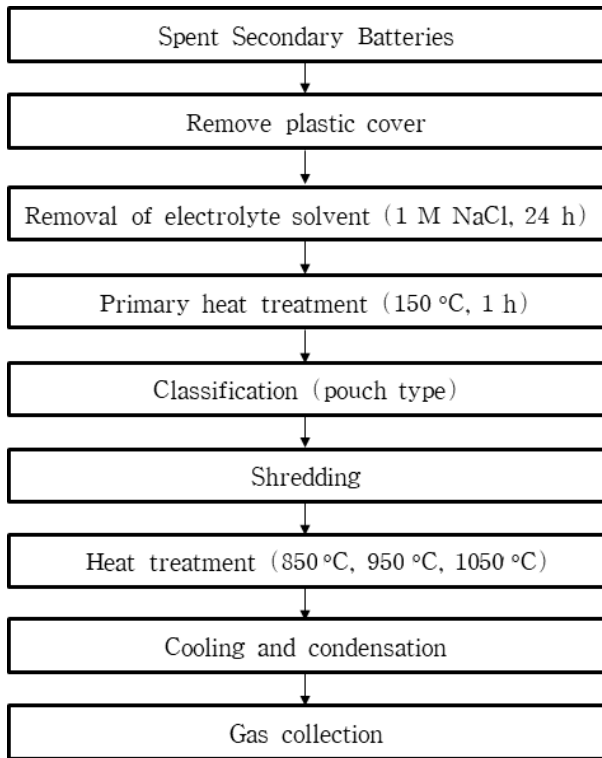


Figure 3. Recycling process of the spent secondary batteries.

하였다. 온도는 5 °C min⁻¹의 속도로 850 °C까지 올리고 그 이후 3 h 동안 유지였다. 반응을 하는 동안 증류되어 나오는 기체는 50 g의 증류수를 통하여 용해시켰다. 용해가 일어나지 않은 기체는 1 L의 Tedlar bag을 이용하여 포집하였다. 모든 공정이 끝나고 도가니 속에 남은 고체상태의 생성물을 회수하였다. 위와 동일한 방법으로 건식공정은 950 °C와 1050 °C 반응온도에서 수행되었다. 용해가 된 생성물의 혼합액 및 기체를 채취하였고 공정이 끝난 후 고상상태의 생성물을 회수하였다. 전처리 공정과 건식 공정과정을 종합한 폐전지의 처리공정도를 Figure 3에 요약하였다.

채취된 생성물들 중 증류수에 용해되어 회수된 액상 생성물과 건식공정이 끝나고 회수된 고상 생성물은 유도결합플라즈마 분석기(inductively coupled plasma spectrometer, Perkinelmer Optima 2000)를 이용하여 정성 및 정량을 분석하였다. 고상 생성물은 1 g을 취해 코니컬 플라스크(250 mL)에 넣어 염산 50 ml를 가하여 가열(80 ~ 90 °C)하면서 녹인다. 시계 접시로 덮어서 가스의 증발을 막아준다. 이 때 과산화수소 1 mL를 넣으면 기포가 발생되면서 반응 속도가 증가한다. 반응이 끝나면 냉각시킨 후 여과한다. 여과 후 부피 플라스크 100 mL에 옮기고 물로 희석한다. 유도 결합플라즈마 분석기에서 전 조작을 통한 바탕시험 용액을 대조 액으로 하여 표준용액의 농도를 각각 5 ppm으로 측정하였다.

용해 및 용해과정을 지나 회수된 기상상태의 생성물은 Hamilton사의 GC Autosampler Syringe (Varian CP 10 µL model 701)를 이용하여 1 µm를 취해 기체 크로마토그래피 질량분석법(GC-MS)로 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 리튬이온 폐전지

현재까지 리튬이온 폐전지의 재사용 연구는 습식제련공정을 통한 방법으로 금속 회수율이 떨어지는 문제가 있다[7,8]. 또한 보고된 리튬 이차전지의 처리 기술개발사례 중 건식공정을 이용한 연구는 많지 않다. 따라서 건식공정을 이용하여 리튬이온 폐전지의 재사용을 극복하고자 하였다.

Figure 4는 반응 온도에 따라 리튬이온 폐전지를 이용하여 건식공정을 마치고 회수되는 고체상태의 생성물의 ICP분석 결과를 보여준다. 반응온도 850 °C에서 불순물 제거 후 고체상태의 생성물은 주로 27.2 wt%의 코발트를 함유하고 있었다. 그 외에 고체상태의 생성물은 리튬(3.9 wt%), 구리(5.8 wt%), 알루미늄(3.5 wt%) 그리고 망간(2.6 wt%)을 가지고 있었다. 또한 적은 양의 실리카(0.02 wt%)를 가지고 있었다. 반응온도를 950 °C와 1,050 °C로 증가하였을 때, 850 °C에서 실험한 결과와 비슷한 결과를 보였다. 특히, 950 °C 온도에서 반응 실험하였을 때 30.7 wt%로 가장 많은 코발트를 함유하였다. Figure 5은 리튬이온 폐전지 건식공정으로부터 반응이 진행되는 동안 증류수에 용해된 생성물의 ICP 분석결과를 보여준다. 고체상태 생성물에서 가장 적은 양을 함유하고 있었던 Si 금속이 반응온도 850 °C로 처리하였을 때 3.7 mg L⁻¹의 양으로 가장 높았다. 그 외에 0.1 mg L⁻¹의 리튬과 0.2 mg L⁻¹의 망간을 함유하고 있었으며 그 외의 금속은 존재 하지 않았다. 증류수에서 용해되지 않은 기체상태의 생성물은 GC-MS를 이용하여 분석하였다. 리튬이온 폐전지를 이용하여 건식공정 후 나오는 기체는 금속물질을 함유하지 않았다.

실험에 사용된 리튬이온 폐전지 회수율에 대하여 Table 1에 나타 내었다. 처음 리튬이온 폐전지의 무게는 771.8 g이었고 폐전지를 감싸고 있는 알루미늄 커버를 제거 후 시료의 무게는 571.4 g이었다. 반응온도 850 °C 실험에 사용된 리튬이온 폐전지의 무게는 50 g이었고 건식공정을 마치고 회수된 고체상태 생성물의 무게는 40.1 g로 80.1 wt%의 회수율을 나타내었다.

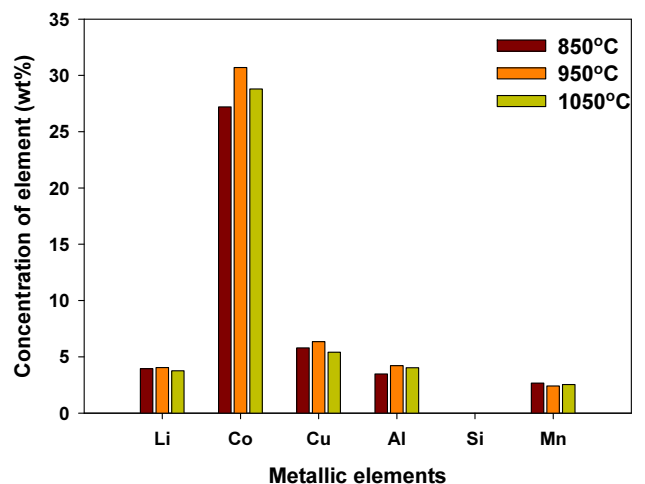


Figure 4. Effect of smelting temperature of the spent Li-ion battery on the composition of solid products.

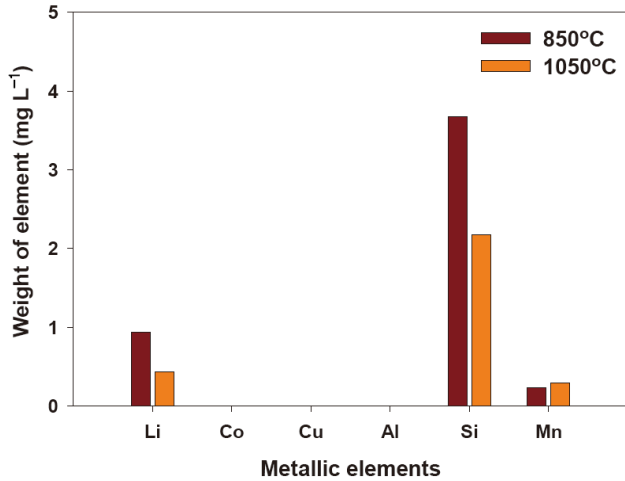


Figure 5. Effect of smelting temperature of the spent Li-ion battery on the composition of liquid products.

온도가 증가하면서 회수율이 감소하였고 반응온도가 1,050 °C 일 때 회수율은 약 5% 감소하여 76 wt%의 회수율을 나타내었다. 즉, 리튬이온 폐전지의 건식공정 후 얻을 수 있는 금속은 주로 코발트와 미량의 리튬과 구리 및 망간 등을 회수 할 수 있다.

3.2. 니켈-수소 폐전지

니켈-수소 폐전지의 재활용 방법은 2,000 °C의 고온에서 용해과정을 통하여 철이나 니켈을 재활용하는 방법이 있으며, 희토류 원소를 주성분으로 하는 수소저장합금의 재생기술이 개발되지 않은 상태이다. 또한 현재까지 건식공정으로 재활용하는 방법으로 연구된 자료가 미흡한 상황이다[10]. 따라서 본 연구는 건식공정을 이용하여 니켈-수소 폐전지의 재활용 방안을 정성 및 정량적으로 알아보았다.

반응 온도에 따라 니켈-수소 폐전지를 이용하여 건식공정을 마치고 회수되는 고체상태의 생성물의 ICP분석결과는 Figure 6에서 보여준다. 반응온도 850 °C에서 건식 공정 후에 남은 고

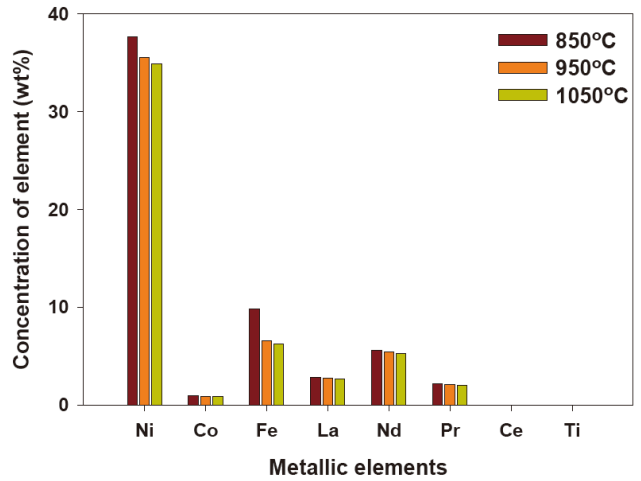


Figure 6. Effect of smelting temperature of the spent Ni-MH battery on the composition of solid products.

체상태의 니켈-수소 폐전지는 37.6 wt%의 니켈 금속과 9.9 wt%의 철 금속을 함유하고 있었다. 또한 네오디뮴(5.6 wt%), 란탄(2.8 wt%), 플라세오디뮴(2.2 wt%)를 함유하며 소량의 코발트(1.0 wt%), 세륨(0.04 wt%) 그리고 티타늄(0.05 wt%)을 포함하고 있었다. 반응온도를 950 °C와 1,050 °C로 증가하였을 때, 850 °C에서 실험한 결과와 비슷한 경향을 나타내었고 850 °C 온도에서 반응 실험하였을 때 가장 많은 니켈 금속을 가지고 있었다. 니켈-수소 폐전지를 이용한 건식공정으로부터 반응이 진행되는 동안 증류수에 용해된 생성물의 ICP 분석결과를 Figure 7에 나타내었다. 니켈-수소 폐전지를 이용하여 건식공정 후 포집한 액상 상태의 생성물은 코발트를 제외한 금속은 존재하지 않았고, 반응온도가 1050 °C일 때 코발트 함량은 0.95 mg L⁻¹이었다. 증류수에서 용해되지 않은 기체상태의 생성물은 GC-MS를 이용하여 분석하였다. 니켈-수소 폐전지를 이용하여 건식공정 후 나오는 기체는 금속물질이 없었다.

실험에 사용된 니켈-수소 폐전지 회수율에 대하여 Table 1에 나타 내었다. 처음 니켈-수소 폐전지의 무게는 773.2 g이었고

Table 1. Recovery ratio after dry smelting process

Batteries type	Total weight of spent batteries (g)	Total weight after removing cover (g)	Reaction temperature (°C)	Weight of sample (g)	Weight of product (g)	Recovery ratio (wt%)
Li-Ion	771.8	571.4	850	50	40.1	80.1
			950		38.8	77.5
			1050		38.0	76.0
Ni-MH	773.2	472.2	850	50	49.6	99.2
			950		49.3	98.6
			1050		48.7	97.4
Ni-Cd	772.6	474.8	850	50	38.3	76.6
			950		35.3	70.6
			1050		28.7	65.4

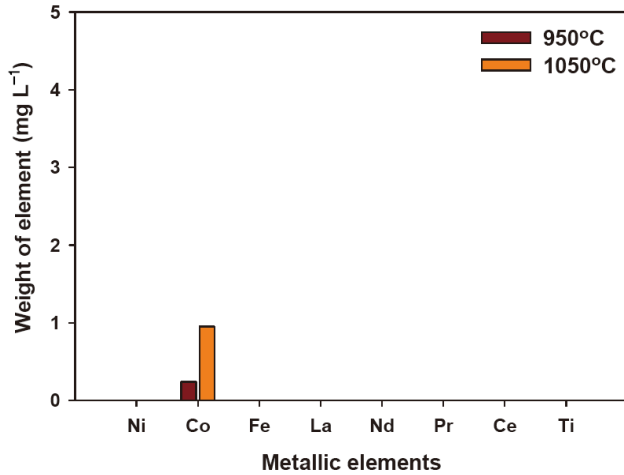


Figure 7. Effect of smelting temperature of the spent Ni-MH battery on the composition of liquid products.

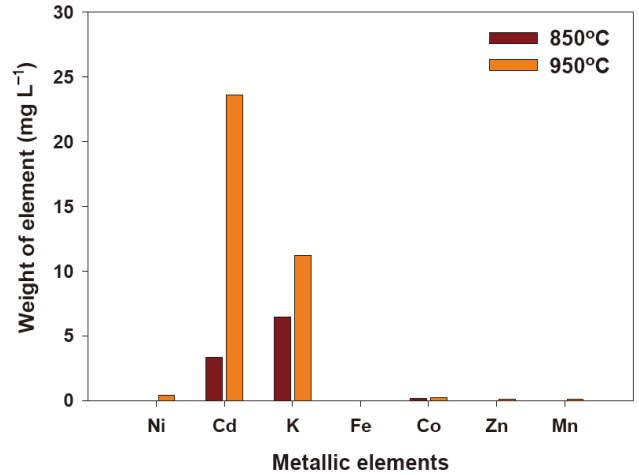


Figure 9. Effect of smelting temperature of the spent Ni-Cd battery on the composition of liquid products.

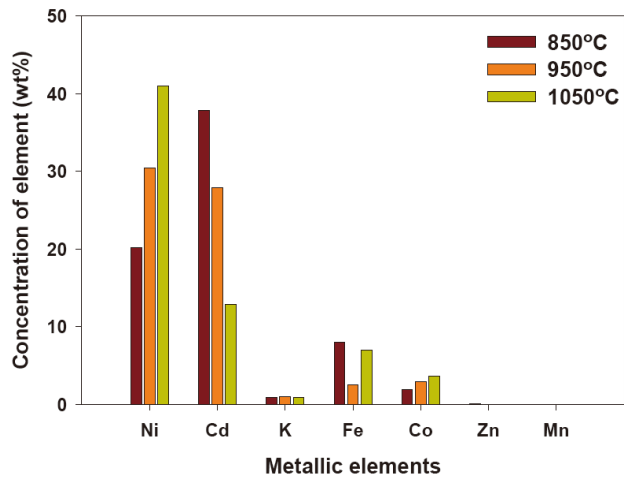


Figure 8. Effect of smelting temperature of the spent Ni-Cd battery on the composition of solid products.

Table 2. Effect of smelting temperature of the spent Ni-Cd battery on the composition of gas products

Temperature (°C)	Composition of gas samples (%)	
	Benzene	Toluene
850	0.14	0
950	0.17	0.02
1050	0.31	0.08

폐전지를 감싸고 있는 알루미늄 커버를 제거 후 시료의 무게는 472.2 g이었다. 반응온도 850 °C에서 건식공정을 마치고 회수된 고체상태 생성물은 99.2 wt%의 회수율을 나타내었다. 온도가 증가하여도 회수율은 97 wt% 이상으로 대부분이 회수되었다. 즉, 니켈-수소 폐전지의 건식공정 후 얻을 수 있는 금속은 주로 니켈과 철 그리고 미량의 금속들이었다. 또한 건식공정으로 인하여 용해 후 기화된 금속들이 거의 없었다.

3.3. 니켈-카드뮴 폐전지

니켈-카드뮴 폐전지의 재활용 방법은 고온으로 카드뮴을 증발, 응축시켜 회수하고 잔사를 원료로 재활용하는 건식방법과 카드뮴을 습식방법으로 회수하는 공정이 개발 중이다[11,12]. 하지만 현재까지 건식공정으로 재활용하는 방법으로 연구된 자료가 미흡한 상황이다. 따라서 본 연구는 건식공정을 이용하여 니켈-카드뮴 폐전지의 재활용에 대한 정성 및 정량을 알아 보았다.

Figure 8은 반응 온도에 따라 니켈-카드뮴 폐전지를 사용하

여 건식 공정 후 얻어지는 고체상태 생성물의 ICP분석결과를 보여준다. 반응온도 850 °C에서 건식 공정 후에 얻어진 고체상태의 주된 금속성분은 니켈과 카드뮴을 가지고 있었고 각각 20.2 wt%와 37.8 wt%를 함유하고 있었다. 그리고 8.1 wt%의 철과 2.0 wt%의 코발트 금속을 함유하고 있었다. 그 외 소량의 칼륨(0.9 wt%), 아연(0.08 wt%) 그리고 망간(0.01 wt%)을 가지고 있었다. 온도가 증가함에 따라 니켈의 함량이 증가하는 반면에 카드뮴의 함량이 감소하였다. 특히 반응온도가 1,050 °C 일 때 니켈은 두 배 이상 증가하며 41 wt%까지 크게 증가하였고 카드뮴은 12.9 wt%까지 감소하였다. 그 외에 금속들은 비슷한 함량을 유지하였다. Figure 9은 니켈-카드뮴 폐전지를 이용하여 건식공정으로부터 증류수에 용해된 생성물의 ICP 분석결과를 보여준다. 니켈-카드뮴 폐전지를 이용하여 건식공정 후 포집한 액상 상태의 생성물은 주로 카드뮴과 칼륨을 함유하고 있다. 반응온도가 850 °C일 때 액상 생성물에서는 3.35 mg L⁻¹의 카드뮴과 6.47 mg L⁻¹의 칼륨이 주로 함유되어 있고 소량의 코발트를 가지고 있다. 온도가 증가하면서 카드뮴과 칼륨의 양이 많아졌고 각각 23.6 mg L⁻¹와 11.2 mg L⁻¹를 함유하고 있다. 카드뮴의 양이 증가한 이유는 카드뮴의 끓는점은 765 °C이기 때문에 온도가 증가하면서 기화된 카드뮴 양이 증가한 것으로 예상된다. 반응온도가 950 °C일 때 니켈, 아연, 망간도 회수되었다. 증류수에서 용해되지 않은 기체상태의 생성물은 GC-MS를 이용하여 분석한 결과를 Table 2에 나타내었다. 니켈-카드뮴 폐전지를 이용하여 건식공정 후 나오는 기체는 벤젠과 톨루

엔을 가지고 있었다. 반응온도 850 °C일 때 기체 생성물은 0.14%의 벤젠을 가지고 있었고 온도가 증가할수록 벤젠양이 증가하여 1,050 °C일 때 0.31%까지 증가하였다. 그리고 톨루엔이 추가적으로 검출되었다.

실험에 사용된 니켈-카드뮴 폐전지 회수율에 대하여 Table 1에 나타 내었다. 처음 니켈-카드뮴 폐전지의 무게는 772.6 g이었고 폐전지를 감싸고 있는 알루미늄 커버를 제거 후 시료의 무게는 474.8 g이었다. 반응온도 850 °C에서 건식공정을 마치고 회수된 고체상태 생성물은 76.6 wt%의 회수율을 나타내었다. 온도가 증가할수록 생성물회수율이 감소하여 1,050 °C에서 건식공정 후 얻어진 고체 상태의 회수율은 65.4 wt%이었다. 이는 건식공정을 통하여 카드뮴과 기타 금속들이 기화가 되면서 손실될 것으로 예상된다. 즉, 니켈-카드뮴 폐전지의 건식공정 후 얻을 수 있는 금속은 니켈과 카드뮴 그리고 기타 미량의 금속들이었다.

4. 결론

리튬이온, 니켈-수소 그리고 니켈-카드뮴 폐전지를 이용하여 온도에 따라 공정 중에 발생하는 액상 및 기상상태의 생성물과 공정 후에 회수되는 고상상태 생성물에 대하여 조사하였다. 리튬이온 폐전지는 반응온도 850 °C에서 고체상태 생성물의 회수율은 80.1 wt%이었고, 주성분은 27.2 wt%의 코발트였으며 그 외 리튬, 구리, 알루미늄 등이 미량 존재하였다. 니켈-수소 폐전지는 반응온도 850 °C에서 회수율이 99.2 wt%로 건식공정 으로부터 손실되는 금속이 거의 없었으며 약 37.6 wt%의 니켈이 주성분 이었다. 그 외, 철을 포함하여 여러 금속을 가지고 있다. 니켈-카드뮴 폐전지는 온도가 증가할수록 카드뮴이 기화되면서 회수율이 65.4 wt%까지 낮아진다. 반응온도 1,050 °C에서 회수된 고체상태의 주 금속성분은 41 wt%의 니켈과 12.9 wt%의 카드뮴이었다. 또한 니켈-카드뮴 폐전지는 다른 이차 폐전지로부터 검출되지 않은 벤젠과 톨루엔 성분이 기체상태의 생성물에서 검출되었다.

References

- Liang, Y., Zhao, C.-Z., Yuan, H., Chen, Y., Zhang, W., Huang, J.-Q., Yu, D., Liu, Y., Titirici, M.-M., Chueh, Y.-L., Yu, H., and Zhang, Q., "A Review of Rechargeable Batteries for PorTable Electronic Devices," *Infomat.*, **1**(1), 6-32 (2019).
- Wiaux, J.-P., and Waefler, J.-P., "Recycling Zinc Batteries: An Economical Challenge in Consumer Waste Management," *J. Power Sources.*, **57**(1-2), 61-65 (1995).
- Resource Recycling Technology Development Corporation, White Paper on Resource Recycling, Cheongmoongak Publishing Co. Seoul, (2009).
- Bernardes, A. M., Espinosa, D. C. R., and Tenório, J. A. S., "Recycling of Batteries: a Review of Current Processes and Technologies," *J. Power Sources.*, **130**(1-2), 291-298 (2004).
- Lee, H. Y., and Cho, B. W., "State of Recycling Technology for Waste Batteries," *Prospect. Ind. Chem.*, **3**(2), 23-31 (2000).
- Al-Thyabat, S., Nakamura, T., Shibata, E., and Iizuka, A., "Adaptation of Minerals Processing Operations for Lithium-ion (LiBs) and Nickel Metal Hydride (NiMH) Batteries Recycling: Critical Review," *Miner. Eng.*, **45**, 4-17 (2013).
- Wang, J., Chen, M., Chen, H., Luo, T., and Xu, Z., "Leaching Study of Spent Li-ion Batteries," *Procedia Environ. Sci.*, **16**, 443-450 (2012).
- Zhang, X., Li, L., Fan, E., Xue, Q., Bian, Y., Wu, F., and Chen, R., "Toward Sustainable and Systematic Recycling of Spent Rechargeable Batteries," *Chem. Soc. Rev.*, **47**(19), 7239-7302 (2018).
- Lewis, H., "Battery Waste and Recycling," *Issues.*, **92**, 24-27 (2010).
- Yeşiltepe, S., Buğdaycı, M., Yücel, O., and Şeşen, M. K., "Recycling of Alkaline Batteries via a Carbothermal Reduction Process," *Batteries.*, **5**(1), 35 (2019).
- Larouche, F., Tedjar, F., Amouzegar, K., Houlachi, G., Bouchard, P., Demopoulos, G. P., and Zaghbi, K., "Progress and Status of Hydrometallurgical and Direct Recycling of Li-Ion Batteries and Beyond," *Materials (Basel).*, **13**(3), 801 (2020).
- Mossali, E., Picone, N., Gentilini, L., Rodriguez, O., Pérez, J. M., and Colledani, M., "Lithium-ion Batteries Towards Circular Economy: A Literature Review of Opportunities and Issues of Recycling Treatments," *J. Environ. Manage.*, **264**, 110500 (2020).
- Brückner, L., Frank, J., and Elwert, T., "Industrial Recycling of Lithium-Ion Batteries—A Critical Review of Metallurgical Process Routes," *Metals.*, **10**(8), 1107 (2020).
- Kim, J. H., "Studies on the Pretreatment of Waste Lithium Ion Battery for the Recovery of Lithium Cobalt Oxide," M.S. Dissertation, Inha University, Incheon (2010).
- Lee, C. K., and Kim, T.-H., "Leaching of Cathodic Active Materials from Spent Lithium Ion Battery," *J. of Korean Inst. of Resources Recycling.*, **9**(4), 37-43 (2000).
- Swain, B., Jeong, J., Kim, M. S., Lee, J.-C., and Shon, J.-S., "Recovery of Cobalt from Waste Cathodic Active Material Generated in Manufacturing Lithium Ion Batteries by Hydrometallurgical Process," *J. of Korean Inst. of Resources Recycling.*, **14**(6), 28-36 (2005).
- Kim, H.-S., and Moon, S.-In., "Recycling of Portable Secondary Batteries," *J. Korean Electrochem. Soc.*, **4**(2), 77-81 (2001).
- Nogueira, C. A., and Delmas, F., "New Flowsheet for the Recovery of Cadmium, Cobalt and Nickel from Spent Ni-Cd Batteries by Solvent Extration," *Hydrometallurgy.*, **52**(3), 267-287 (1999).