지속가능한 사회를 위한 환경솔루션 전문기관

중국 환경산업 INSIGHT

– 중국 이차전지 폐수처리 동향 –

2024년 3월호

KEITI 한국환경산업기술원
Korea Environmental Industry & Technology Institute

CONTENTS

Ⅰ. 이차전지 폐수처리 기본현황

1 이차전지 폐수 주요특징 ····· 1

2 중국 배터리 폐수 관련 정부규제 ····· 2

Ⅱ. 중국 이차전지 폐수처리 동향

1 이차전지 폐수처리 주요공정 ····· 5

2 이차전지 재료 폐수처리 동향 ····· 11

3 삼원계 배터리 전구체 폐수처리 ····· 13

Ⅲ. 중국 이차전지 폐수처리 사례

1 리튬이온배터리 폐수처리 사례 ····· 14

2 리튬이온배터리 폐수 제로배출 증발결정화 시스템 사례 ··· 16

3 LFP 배터리 폐수처리 사례 ····· 17

Ⅳ. 시사점 및 결론

1 향후전망 ····· 19

발 행 일 : 2024.3.28
발 행 처 : KEITI 중국사무소
발 행 인 : 기획 및 책임총괄 / 박재현
주 저 자 / 차목승
공동저자 / 윤영근, 임승택, 성소묘

Ⅰ 이차전지 폐수처리 기본현황

1 이차전지 폐수 주요특징[1)]

○ 이차전지 정의

- **(이차전지)** 재충전을 통해 몇 번이고 사용할 수 있는 배터리이며, 전기차의 성능을 좌우하는 핵심 부품임. 현재 전기차를 비롯한 대부분의 전자기기는 리튬이온배터리*를 사용하고 있으며, 제조과정에서 수은, 납 등과 같은 유해물질을 사용하지 않는 장점이 있음

※ 리튬이온배터리

· **(기본구성)** 양극재, 음극재, 분리막 등으로 구성되며, 그중 니켈·코발트·망간 등 세 가지 물질을 섞어서 양극재를 만들면 삼원계(NCM) 배터리, 리튬인산철을 쓰면 LFP 배터리로 구분됨. 통상적으로 삼원계 배터리는 니켈 60%, 코발트 20%, 망간 20%의 비율로 원료를 섞으며, 코발트는 출력을 높여주는 역할을 함

* 출처 : 한경 경제용어사전 등 번역·요약

○ 이차전지 폐수 발생원인 및 주요특징

- **(발생원인)** 이차전지 폐수의 주요 발생원은 생산과정에서 발생하는 폐수, 세척장비의 공업오수, 냉각수 등임

- **(주요특징)** 이차전지 폐수의 pH값은 일반적으로 산성을 지니며, 유기물질 함량이 높고 COD가 보통 1,000㎎/ℓ 이상임. 또한 수량이 많고 부유물질과 토사가 다량 함유되어 있음. 이와 더불어 알킬벤젠, 스티렌 등의 발암물질을 일정량 함유하고 있는 특징이 있음

  · **(LFP 배터리)** LFP 배터리 폐수는 염분이 많고 구성성분 역시 복잡하기 때문에 처리가 쉽지 않음. 또한 주로 모액(母液, mother liquor, 용액 중에 결정이나 침전이 생성되어 있을 때, 그 용액을 지칭함)과 세척수를 포함하며, 주요성분은 황산나트륨, 유리(游离) 암모니아, 소량의 니켈(Ni), 코발트(Co), 망간(Mn) 및 기타 금속임

1) 과해사환보(科海思环保, 2023.4.20.), https://zhuanlan.zhihu.com/p/623482626, (검색일 : 2024.3.4.)
산미환경(山美环境, 2023.3.13.), https://www.sohu.com/a/653522944_120853629, (검색일 : 2024.3.4.)

- **(주요성분)** 이차전지를 생성하는 과정에서 NMP*를 사용하기 때문에 고농도 유기폐수가 많음

※ NMP(N-Methyl-2-Pyrrolidone) 정의

· **(용어설명)** 화학식은 C5H9NO이며, NMP는 배터리 업체들이 양극재, 바인더, 분말 도전재를 슬러리 형태로 섞는 과정에서 투입되어야 하는 소재이며, 유해물질임. 일반적으로 배터리 용량 1Gwh 당 약 1,000t의 폐NMP가 발생하며, 양극재를 생산할 때 사용된 폐NMP를 회수하여 수분 및 불순물을 제거하여 순도를 높여 재사용함

· **(주요특징)** 고부가가치 정밀화학제품은 NMP는 무색의 아민 냄새가 나는 용제로 물이나 알코올, 에테르, 케톤, 에스테르, 아로마틱 등에 잘 녹음. 용해도가 높고 휘발도가 낮아, 열적 안정성과 화학적 안정성이 높은 특징이 있음

* 출처 : 바이두백과, 위키디아 등 번역·요약

· **(금속이온)** 이로 인해 제조업체의 선택에 따라, 전해액이 독성 또는 무독성의 성질을 가질 수 있음. NMP 외에도, 금속 이온인 리튬, 코발트, 망간, 산화물과 PVDF(polyvinylidene difluoride) 응결제(粘结剂), 흑연, 저분자 유기물질, 에스테르 등이 있음

2 중국 배터리 폐수 관련 정부규제[2)]

○ 중앙정부의 배터리 폐수 관련 배출표준

- **(주요내용)** 2013년 생태환경부에서 발표한 「배터리 공업오염 배출표준(电池工业污染物排放标准)」(GB 30484-2013)에 따르면, 기존 배터리 폐수의 배출표준을 새롭게 개정하여 명시함

· **(배출표준)** 중앙정부 배출표준 기준, 일반적으로 납축전지, 코발트·니켈 및 수소·니켈, 리튬이온배터리 등 기본적인 6가지(pH값·COD·부유물·총인·총질소·암모니아 질소) 오염물질 제한치는 같음. 하지만 금속이온(총납·총카드뮴·총니켈·총코발트)의 제한치는 배터리 종류에 따라 상이함

2) 과해사환보(科海思环保, 2023.4.20.), https://zhuanlan.zhihu.com/p/623482626, (검색일 : 2024.3.4.)
산미환경(山美环境, 2023.3.13.), https://www.sohu.com/a/653522944_120853629, (검색일 : 2024.3.14.)

< 배터리 폐수 관련 기본적인 6가지 오염물질 배출표준 >

구분	배출표준	구분	배출표준
pH값	6~9	총인(㎎/ℓ)	0.5
COD(㎎/ℓ)	70	총질소(㎎/ℓ)	15
부유물(㎎/ℓ)	50	암모니아질소(㎎/ℓ)	10

자료 : 생태환경부 등 자료를 바탕으로 KEITI 중국사무소 정리

< 각 배터리별 기본오염물질을 제외한 배출표준 >

구분	납축전지	코발트·니켈/수소·니켈	리튬이온배터리
총납(㎎/ℓ)	0.5	-	-
총카드뮴(㎎/ℓ)	0.02	0.05	-
총니켈	-	0.5	-
총코발트(㎎/ℓ)	-	-	0.1

자료 : 생태환경부 등 자료를 바탕으로 KEITI 중국사무소 정리

○ 배터리 유형에 따른 염화물 농도 배출량

- **(배출요구)** 배터리 폐수 배출표준은 리튬이온배터리, 납축배터리, 카드뮴 및 니켈 배터리를 포함한 다양한 배터리의 종류가 있어 염화물 배출농도 역시 상이함

  · **(리튬배터리)** 처리된 폐수의 염화물 농도 15㎎/ℓ를 초과할 수 없음

  · **(납축배터리)** 처리된 폐수의 염화물 농도 50㎎/ℓ를 초과할 수 없음

  · **(카드뮴·니켈)** 처리된 폐수의 염화물 농도 20㎎/ℓ를 초과할 수 없음

○「배터리 공업오염 배출표준」해석

- **(최대수출국)** 중국은 세계 최대의 배터리 생산국이자 수출국임. 그중 망간 아연 전지 수출량은 60%, 이차전지 수출량은 65%, 태양전지 수출량은 90% 이상을 기록하고 있음

  · **(제정이유)** 배터리 산업은 중금속 소비, 배출의 핵심 산업으로 화두됨. 특히 최근 몇 년 동안 중금속 오염 사고가 빈번히 발생하여 중국은 납축전지, 이차전자 등의 오염예방을 위한 배출표준을 제정함

- **(요구사항 강화내용)** 발표된 배출표준은 높은 요구사항을 발표함

< 배터리 공업오염물질 배출표준 요구사항 강화내용 >

구분	주요내용
제한치 강화	· **(주요내용)** 기존 및 신규 배터리 기업의 납, 수은, 카드뮴, 니켈, 아연, 망간, 은 등 오염물질의 배출 제한치를 포함한 배출표준을 전체적으로 강화됨
명확한 오염물질	· **(주요내용)** 표준 조작성을 강화하여, 서로 다른 유형의 배터리 기업이 중점적으로 통제해야 하는 오염물질을 명확히 기재함
총량통제원칙	· **(주요내용)** 총량통제원칙을 실시하고, 다른 유형의 배터리 단위제품의 배수량을 설정함
적용성 강화	· **(주요내용)** 표준의 적용성을 더욱 강화하고, 실제 작업에서 작동하기 어려운 최대 허용 배출율 규정을 삭제함
특별배출 한도추가	· **(주요내용)** 환경에 민감한 지역에 적용할 수 있는 오염물질에 대한 특별 배출표준 제한치를 추가함

자료 : 의사배수처리(依斯倍水处理) 등 자료를 바탕으로 KEITI 중국사무소 정리

- **(오염물질 배출통제 수준)** 배터리 산업의 오염물질 배출표준에서 설정한 오염물질 배출표준은 현행 국가 종합 배출표준보다 엄격하게 적용됨. 또한 중금속 오염이 심각한 지역에서는 보다 엄격한 환경영향평가, 오염물질 배출표준을 적용함

  · **(지방정부 규정설정)** 성급 인민정부는 동 표준에 규정되지 않은 오염물질 항목에 대해 지역별 오염물질 배출표준을 제정할 수 있음. 또한 해당 표준에 규정되어 있는 오염물질 항목에 대해 더욱 엄격하게 적용할 수 있음

  · **(환경영향평가 강화)** 환경영향평가는 동 표준 또는 지역 표준보다 엄격한 경우, 승인된 환경영향평가 문사에 따라 시행할 수 있음

- **(배출감소 전망)** 해당 표준 실시 후, 매년 배터리 산업의 폐수 배출량은 약 70만t을 줄일 수 있을 것으로 예상함. COD 배출량 448t, 수중 납 3.74t, 카드뮴 0.04t 및 대기 중의 납 배출량 15t을 감소시킬 것으로 보임

  · **(효익예상)** 특히 동 배출표준을 발표하면서 기존의 배터리 산업은 환경보호에 대한 투자 확대로 새로운 환경보호 투자는 약 16억 위안(약 2,960억 원), 연간 운영비용은 2억 위안(약 370억 원)으로 추정됨

  * 동 효익은 2013년에 발표된 추정치로 현재는 더욱 확대된 것으로 보여짐

- **(모니터링 강화)** 기업은 오염물질 생성 및 배출을 방지하기 위해 전체 과정에서 오염방지 조치를 취하도록 권장하고 있음. 특히 배터리 원료 기업은 유독, 유해물질의 원부자재 대체를 촉진함. 또한 모니터링 강화, 관리시스템 개선 등을 통해 환경위험을 줄이고 중금속 오염 사고를 방지함

Ⅱ 중국 이차전지 폐수처리 동향

1 이차전지 폐수처리 주요공정[3]

리튬이온배터리

○ 리튬이온배터리 폐수 처리과정

- **(처리과정)** 리튬이온배터리 폐수 처리공정은 크게 1차 처리(初级处理), 중급처리(中级处理), 고급처리(高级处理), 소독처리(消毒处理)로 구분됨

  · **(1차처리)** 폐수는 화학적 침전, 생화학처리 등으로 처리되어, 폐수 내 부유 입자상물질, 생화학적 유기물 등을 제거하여 폐수의 탁도 및 유기물 함량을 감소시킴

  · **(중급처리)** 이온교환, 막분리나 기타방식을 사용하여 폐수의 중금속 이온, 기타 독성 및 유해물질을 제거하여 폐수의 중금속 함량이 국가 배출 표준에 충족하도록 하는 단계임

  · **(고급처리)** 고급산화, 생분해 및 기타방식을 사용하여 폐수에서 난분해성의 유기물질을 추가적으로 제거하여, 폐수가 더 높은 수준의 처리 요구 사항에 도달하여, 폐수의 재이용을 촉진할 수 있도록 하는 단계임

  · **(소독처리)** 자외선 살균, 오존소독 등을 통해 폐수 속의 박테리아, 바이러스 및 기타 미생물을 제거하여, 폐수가 국가 배출표준에 충족하도록 하는 방식임

3) 과해사환보(科海思环保, 2023.4.20.), https://zhuanlan.zhihu.com/p/623482626, (검색일 : 2024.3.11.)
사생수지왕봉(杜笙树脂王锋, 2023.3.3.), https://zhuanlan.zhihu.com/p/611008566, (검색일 : 2024.3.13.)

※ 중급처리 및 고급처리 정의

- **(중급처리)** 주로 수중 부유물질과 콜로이드 물질을 제거하고 소량의 용해 물질만 제거하는 처리단계임. 폐수의 2차 처리와 유사하지만, 일반적으로 완전한 처리수준에 도달하지 못하며 생화학적 산소요구량 제거율은 60~75% 수준임
- **(고급처리)** 2차 처리방식으로 처리되지 않은 유기물, 질소(N), 인(P) 및 중금속 등을 제거하는 방식으로 3차 처리라고도 불림

* 출처 : 광물자원용어사전 및 바이두백과 등 번역·요약

○ 리튬이온배터리 폐수 처리 주요공정

< 리튬이온배터리 폐수처리 주요공정 >

구분	주요내용
전처리 (预处理)	· **(고체입자 제거)** 폐수처리의 첫 번째 단계이며, 일반적으로 침전, 여과 등 방식을 이용하여 폐수에서 고체 입자를 제거함
중화조절 (中和调节)	· **(폐수의 pH값 중화)** 전처리 후 폐수의 부식을 줄이기 위해 중화가 필요하며, 일반적으로 화학약품을 중화시켜 폐수의 pH값을 조절함
응고 (混凝)	· **(응집체로 응고)** 콜로이드 물질과 부유물질의 폐수가 더 큰 응집체로 응고되도록 응고제를 첨가하며, 일반적으로 중합 알루미늄 염, 황산알루미늄 중화, 응고처리를 위한 기타 화학물질을 사용함
침전 (沉降)	· **(침전조에서 슬러지 처리)** 응고 처리 후 폐수의 응집체는 바닥에 가라앉아 슬러지를 형성하며, 침전조에서 이를 처리함
세균처리 (细菌处理)	· **(생분해에 도움)** 침전된 슬러지에 세균처리를 실시하여, 유기물질의 생분해에 도움이 되도록 함
활성탄 흡착 (活性炭吸附)	· **(유해물질 제거)** 활성탄 흡착기술을 통해 폐수에서 유기물, 중금속 등 유해물질을 제거함
이온교환 (离子交换)	· **(유기물질·중금속 이온제거)** 이온교환수지를 이용하여 폐수의 유기물질과 중금속 이온을 제거함
고급산화 (高级氧化)	· **(난분해성 유기물질 산화)** 자외선, 오존산화 등 고급 산화기술을 이용하여 폐수 속의 난분해성 유기물질을 산화 및 분해함
소독(消毒)	· **(멸균단계)** 처리된 폐수를 소독하여 잔류하고 있는 세균 등을 멸균시키는 단계임
수질조정 (水质调节)	· **(난분해성 유기물질 산화)** 처리된 폐수가 배출표준에 부합하도록 pH값, 부유물질 함량 등을 최종적으로 조장하는 단계이며, 수질조정 후 폐수는 배출구역으로 배출됨

자료 : 의사배수처리(依斯倍水处理) 등 자료를 바탕으로 KEITI 중국사무소 정리

○ 리튬이온배터리 폐수 주요 처리방식

- **(침전법)** 리튬이온배터리 폐수처리에서 가장 흔하게 적용되고 있는 공법 중 하나임

  · **(처리특징)** 처리량이 많고 공정 난이도가 높지 않은 장점이 있지만, 처리 정확도가 제한적이고 침전조 후 물을 생성하는 경우, 최종 정밀처리를 위한 이온교환 수지공정(离子交换树脂工艺)과 연결하여, 안정적인 유출수 배출을 보장하는 경우가 많음

- **(역삼투법)** 사용조작이 간단함. 하지만 MBR의 자체적인 기술적 결함에 의해 사용이 제한되며, 재이용 및 리튬 회수가 같은 기타 기능의 분리 및 정제가 용이하지 않음. 또한 高에너지소비, 고비용 등의 단점이 있음

- **(이온교환법)** 리튬이온배터리 폐수에 이온교환법을 적용하면, 유출수는 고밀도, 안정적인 물 생산 및 에너지 소비가 높지 않아 분리 및 정화가 가능함

  · **(비용문제)** 하지만 발생된 폐수 배출량은 가끔 더 높은 농도와 수지 교환(树脂交换) 문제로 인해 전체적인 비용이 상대적으로 높은 단점이 있음

- **(처리공정)** 현재 삼원계 배터리 폐수처리는 대부분 '침전조 → 여과설비 → 이온교환수지 설비(离子交换树脂装置, ion exchange resin)'의 공정을 채택하여 폐수를 처리함과 동시에 염화암모늄(氯化铵, NH4Cl)의 회수 경제성을 고려해야 함

  · **(개선방식)** 따라서, '배터리 폐수 → 침전조 → 여과설비 → 코발트 및 기타 금속 중 선택적 이온교환수지 설비 → 증발기(evaporator)' 순서로 처리함. 또한 수지의 재생 액체 폐수를 직접 전단부(前端) 공정으로 다시 보내고, 이때 증발기에서 얻은 결정체는 고가치의 염화암모늄 고체로 전환함

삼원계 배터리

○ 삼원계 배터리 폐수 주요성분

- **(주요성분)** 삼원계 배터리는 납, 카드뮴 등 중금속 물질이 포함되어 있지는 않지만, 기술적인 측면에서 리튬 외에도 전해액에는 여전히 니켈, 코발트, 망간 등의 중금속, 전해액, 불소 함유 유기물질이 포함되어 있음

- **(발생문제)** 또한, 삼원계 배터리는 폐기 후에도 300~1,000v의 고압이 존재하며, 회수·분해·처리과정에서 부적절한 조작으로 인해 발화, 폭발, 중금속 오염, 유기물질이 배출되는 등 많은 문제가 발생할 수 있음

- **(금속이온 추출과정)** 리튬이온배터리는 자원재생 및 재활용 과정에서 열분해, 분쇄 등 물리적 전처리와 침출, 추출 등 화학적 처리를 거친 후 니켈, 코발트, 망간 추출 잔액만 얻을 수 있으며, 추가 정제를 위해 다량의 암모니아수를 주입하여 처리해야 함. 이때, 유해한 암모니아를 함유한 폐액이 배출될 수 있음

  · **(유발문제)** 과도한 암모니아 함유 폐액이 수역으로 배출되면, 수역이 부영양화*되어 많은 수중 생물이 사망하게 되며, 고농도 암모니아 질소 폐수가 산화되어 생성되는 질산염 및 아질산염은 인체의 건강에도 위협이 됨

※ 부영양화(富营养化)

· **(개념설명)** 부영양화는 질소, 인 및 기타 식물의 과도한 영양소 함량으로 인한 수질오염 현상임. 자연조건에서 하천에 충적물과 수생 생물 잔해가 호수 바닥에 지속적으로 침전 및 퇴적됨에 따라 호수는 빈영양호에서 부영양화로 전환되어 늪과 육지로 진화하는 매우 느린 과정을 의미함

· **(생태파괴)** 인간의 활동으로 인해 많은 양의 공업폐수, 생활오수, 농경지의 유출수 등으로 식물 영양소가 호수, 저수지 및 기타 유역으로 방류되면 수생 생물, 특히 조류가 대량으로 번식하여 바이오매스의 개체군 수를 변화시키고 수역의 생태균형을 파괴함

* 출처 : 바이두백과 등 번역·요약

○ 삼원계 전구체 폐수처리 주요공정

- **(주요공정)** 현재 산업계에서 많이 사용되는 공정방법은 침전법, 증발기, 이온교환수지 등이 있음

< 삼원계 배터리 폐수 처리공정 >

구분	주요내용
침전법	· **(기술특징)** 처리량이 많고, 공정 문턱이 높지 않음. 하지만 처리 정확도가 제한적이며, 침전조에 물을 생성하는 경우, 이온교환수지 공정으로 최정 정밀처리를 하여 유출수가 안정적으로 배출표준에 도달하도록 함
역삼투압	· **(기술특징)** 비교적 일반적으로 사용되는 방법이며, 사용 조작이 간편한 특징이 있음. 하지만 막기술은 자체적인 공정결함으로 분리·정제 등 기능을 사용하기 어려움. 또한 리튬 회수가 어렵고 에너지 고소비 및 원가가 높은 단점이 있음
이온교환수지	· **(기술특징)** 전자도금, 신에너지 배터리 산세척, 기타 산업의 폐수처리에 주로 사용되고 있음. 또한 처리 정확도가 높고 물 생산이 안정적이며, 에너지 소비가 높지 않아 분리·정제가 가능하여 삼원계 배터리의 폐수 등에 적합함. 하지만 고농도 폐수로 인해 비용이 높기 때문에 현재 삼원계 배터리 폐수는 대부분 '침전조+여과장치+이온교환수지'를 채택하여 해결하고 있음
증발기	· **(기술특징)** 증발하여 얻은 결정체는 가치가 높은 염화암모늄 고체임. 주요 공정내용은 원수를 침전조에서 처리한 후 니켈-코발트-망간 함량을 비교적 낮은 수준으로 낮출 수 있으며, 활성탄 장치를 통과한 후 시스템에 들어가 코발트를 흡착하고 소량의 니켈, 망간 금속을 얻음

자료 : 사생수지왕봉(杜笙树脂王锋) 등 자료를 바탕으로 KEITI 중국사무소 정리

LFP 배터리

○ LFP 배터리 폐수 발생량 증가[4)]

- **(폐수증가)** 시장에서 LFP 배터리 수요가 증감함에 따라 리튬염 생산과정에서 발생하는 대량의 LFP 배터리 폐수도 많아지고 있음. 따라서 안정적이고 효과적인 폐수처리가 중요함

4) 강경휘증발기(康景辉蒸发器, 2022.11.28.), https://baijiahao.baidu.com/s?id=1750700515929261118&wfr=spider&for=pc, (검색일 : 2024.3.15.)

- **(적용공법)** LFP 배터리의 처리과정에서 '막분리 + 증발' 공정을 적용하여 오염물질 배출감소 및 재활용 등을 실현할 수 있어 주로 사용되고 있음. 이를 통해 LFP 배터리의 폐수를 배출표준에 부합하여 배출함

  · **(처리공정)** LFP 배터리 폐수는 '전처리 + 막분리' 처리 후, 시스템의 농축수는 증발기로 들어가 2차 RO 농축수를 압축 및 결정화하며, 동 방식은 3단계 증발기에 비해 전기에너지를 절약할 수 있음

○ LFP 배터리 폐수처리 주요기술[5)]

- **(화학침전)** LFP 배터리 폐수는 주로 산성이며, 부유물(SS), 황산염, 인산염 등을 함유하고 있음. 일반적으로 수산화칼슘, 석회석 등 화학약품을 투입하여 침전방식으로 LFP 배터리 폐수를 처리하며, 동 기술은 조작이 간단하지만 많은 양의 화학약품이 필요한 단점이 있음

- **(응고침전)** 응고 침전조에 폴리 염화알루미늄(이하 'PAC')와 폴리아크릴아미드(이하 'PAM')*을 첨가하여 교반한 후, PAC와 PAM이 모든 물에 빠르고 균일하게 확산되어 좋은 중합 조건을 형성함

  · **(처리방식)** 입자의 브라운 운동(Brownian motion, 액체 혹은 기체 안에 떠서 움직이는 작은 입자의 불규칙한 운동)과 흐트러진 물의 흐름에 의해 응집되어 미세한 명반(alum, 가수분해된 후 수질의 불순물과 흡착되어 형성된 플록을 의미하며, 수중 불순물을 분리하는데 사용됨)을 형성함

  · **(자연침전)** 이때 브라운 운동과 물의 흐름으로 침전조에서 서로 충돌하여 응집, 중합 및 접합되어 더 큰 입자 또는 플록이 형성됨. 이로 인해 오염물질이 자연적으로 침전되기 때문에 후속처리가 용이함

5) 소후(sohu, 2023.11.1.), https://m.sohu.com/a/732855454_100266305, (검색일 : 2024.3.19.)

※ PAC(Polyaluminum chloride) 및 PAM(Polyacrylamide)

- (PAC) 합성 고분자 응집제의 일종으로 알루미늄과 염산으로 만들어진 중합체임. 탁도 높은 물에 있어서 응집력은 같은 양의 황산 알루미늄보다 3~4배의 효과가 있고, 생성되는 플록(floc, 물 속의 부유물이 미립자로 되어 있는 경우 침강하기 어렵기 때문에 응집제를 첨가해서 입자를 응집시켜 침강속도를 빠르게 하는 것)은 형성 속도가 매우 빠르며, 대형으로 침강 속도가 빠름(약 3~4.5분)
- (PAM) 양쪽성 표면 활성제의 한 가지로, 아크릴아미도(acrylamide)로부터 얻어지는 선상 중합체는 2종류가 있음. ①비닐기(CH2=CH-로 표시되는 작용기로 염화비닐 등 고분자 화합물을 만드는 데 사용됨)의 중합에 의해 얻어지는 것, ②아미드기가 NH와 H로 나뉘어져 다른 분자의 비닐기에 첨가하는 반응의 반복에 의해 생기는 폴리 β-알라닌(화학식 C3H7NO2) 형이 있음

* 출처 : 바이두백과 등 번역·요약

2 이차전지 재료 폐수처리 동향[6]

배터리 양극재

○ 양극재 폐수처리 공정과정

< 양극재 폐수처리 공정과정 >

구분	주요내용
폐수수집	· (공정방식) 각 생산 공정에서 발생하는 폐수를 중앙에서 후속처리가 용이하도록 수집하는 단계
전처리	· (공정방식) 물리적 침전, 화학적 산화 등 방식을 통해 폐수에서 부유고형물, 유기물 및 기타 불순물을 제거하는 단계
막분리	· (공정방식) 한외여과막, 나노여과막, 역삼투압 등 막 분리 기술을 적용하여 폐수에서 이온, 유기물 등을 추가로 분리하는 단계
최종처리	· (공정방식) 상위 처리방식으로 처리된 폐수가 배출표준에 충족하는지 확인하기 위해 소독, 살균 등의 최종처리를 거치는 단계

자료 : 의사배수처리(依斯倍水处理) 등 자료를 바탕으로 KEITI 중국사무소 정리

○ 양극재 폐수 처리공정 특징

- (부유물질 제거) 양극재 폐수의 부유물질은 회수 가치가 높기 때문에 먼저 양극재 폐수만 응고 및 침전 처리하여 수중의 부유물질을 제거함

6) 신향시리비이특려기주식유한공사(新乡市利菲尔特滤器股份有限公司, 2023.7.10.), https://b2b.baidu.com/q/aland?q=26677C2E7A111C3475627B0D080600337B337E0602677D6F0924&id=qid19a41c1a4edd92581b6a664fe1faff65&answer=16885223519746896193, (검색일 : 2024.3.4.)
공업폐수처리의사배(工业废水处理依斯倍, 2024.2.27.), https://baijiahao.baidu.com/s?id=1792014052931402006&wfr=spider&for=pc, (검색일 : 2024.3.14.)

- **(처리효과)** 빠른 반응속도, 간단한 조작, 화학약품 추가 불필요, 2차 오염이 없고 동시에 COD를 효과적으로 제거함. 또한 분해하기 어려운 유기물의 큰 분자의 일부를 분해하고, 폐수의 생화학적 특성을 개선하여, 후속 처리장치의 유기물 부하를 줄일 수 있음
- **(혼합처리)** 침전 처리된 양극 및 음극 혼합 폐수는 자체 흐름으로 종합 조정탱크로 유입되며, 일부 생활 오수와 적절하게 혼합되어 처리 가능함
- **(탄소 함유 유기물 제거)** 질화여과조(硝化滤池, 일종의 생활오수의 생물처리 설비)와 반질화여과조(反硝化滤池, 폐수 중의 질화물 처리를 위한 필터)는 여과재의 고농도 생물막에 있는 강력한 산화분해 능력을 활용하여, 탄소가 함유된 유기물을 제거할 수 있음. 또한 동시에 입자 크기가 작은 여과재 및 생물막 응집은 부유물을 추가적으로 제거할 수 있음
- **(2단계 RO막 적용)** 1단계 역삼투압 장치는 대부분 무기염, 유기물, 미생물 및 기타 오염물질을 제거할 수 있는 반면, 2단계 RO 장치는 비교적 고함량의 농수를 처리함
  - **(에너지소비 감소)** 기존의 RO 막은 급수 수질에 적용하기 어렵고, 담수화 막을 사용하여 시스템 전체 재사용률을 향상시킴. 또한 농축수의 양을 줄여, 증발 시스템 작동시간을 단축시켜 에너지소비를 감소시킬 수 있음
- **(전력사용 감소)** 시스템의 농축수는 최종적으로 기계식 증기 재압축 증발기(MVR)* 장치로 들어가, 2단계 RO 농축수를 증발 및 농축하고, 농축 용액을 고체 상태로 전환하면 3차 처리 증발기에 대비 최소 50% 이상의 전기 에너지를 절약할 수 있음

※ 기계식 증기 재압축 증발기(MVR, Mechanical Vapor Recompression)

- **(주요내용)** 단일 또는 2단계 증발기, 분리기, 압축기, 진공펌프, 순환펌프, 작동플랫폼, 전기계측제어시설, 밸브, 파이프라인 및 기타 시스템으로 구성된 증발기임. 생산 공정에서 발생되는 저온의 폐열을 증발기를 통해 열 교환시켜 나오는 저압의 스팀 또는 폐 저압 스팀을 MVR을 통해 공정에 필요한 압력까지 승압시켜 사용함으로써 에너지 회수를 극대화 시키는 시스템임

* 출처 : 바이두백과 등 번역·요약

배터리 음극재

○ 음극재 폐수처리 주요방식

- **(주요공정)** 리튬이온배터리의 음극재 폐수처리는 복잡한 구성과 고농도의 금속 이온으로 인해 더 중요해지고 있으며, 주로 화학적 침전법(化学沉淀法), 이온교환법(离子交换法), 막기술(膜技术) 등을 활용하고 있음

< 음극재 폐수처리 주요방식 >

구분	주요내용
화학적 침전법	· **(기술설명)** 화학반응을 사용하여 폐수의 금속 이온을 불용성 금속 침전물로 전환하여 제거하는 방식임 · **(기술특징)** 리튬이온배터리의 음극재 폐수를 처리할 때 일반적으로 사용되는 침전제는 탄산칼슘, 수산화철 등이며, 동 침전제는 금속 이온과 반응하여 침전물을 형성한 후 침전시킴. 화학적 침전법은 폐수의 유기물질과 금속 이온을 효과적으로 제거하여 폐수를 정화시킴
이온교환법	· **(기술설명)** 이온교환수지의 특성을 이용하여 폐수의 금속 이온을 수지의 다른 이온과 교환하여 폐수를 정화시키는 방식임 · **(기술특징)** 폐수에서 금속 이온을 선택적으로 흡착 및 제거할 수 있는 특정 기능을 가진 이온교환수지를 선택해야 함. 동 기술을 적용할 경우, 지속적인 처리, 재생이용 등을 통해 폐수 내 금속 이온의 효율적인 제거와 자원 활용을 달성할 수 있음
막기술	· **(기술설명)** 폐수 내 금속 이온, 유기물질 및 기타 용존 물질의 제거는 역삼투막, 한외여과막과 같은 막의 선택적 분리작용을 통해 이뤄짐 · **(기술특징)** 동 기술은 처리·정화효율이 높으며, 고농도 및 고난이도의 리튬이온배터리 음극재 폐수 처리에 적합함

자료 : 공업폐수처리의사배(工业废水处理依斯倍) 등 자료를 바탕으로 KEITI 중국사무소 정리

3 삼원계 배터리 전구체 폐수처리[7]

○ 삼원계 전구체 폐수처리 주요공정

- **(주요방식)** 삼원계 전구체 폐수처리는 주로 공침법(共沉淀法, coprecipitation method)을 적용함

7) 공업폐수처리의사배(工业废水处理依斯倍, 2024.2.27.), https://baijiahao.baidu.com/s?id=1792014052931402006&wfr=spider&for=pc, (검색일 : 2024.3.4.)

- **(처리과정)** 니켈염, 코발트염, 망간염을 일정 비율로 용액을 만들어 수산화나트륨(NaOH)과 암모니아를 화학 반응시킴. 니켈·코발트·망간 수산화물 침전을 형성한 후, 원심세척, 슬러리, 건조 및 기타 단계를 거쳐 세척됨
- **(반복처리)** 적합한 제품을 얻기 위해 원심세척 과정에서 암모니아 질소, 중금속, 황산나트륨 등을 포함하는 다량의 폐수가 발생하기 때문에 반복 과정을 통해 폐수를 정화시켜야 함
- **(원심세척)** 원심세척에서 발생한 폐수는 원심분리로 분리된 농축 모액과 깨끗한 물로 세척된 저농도 세척수 두 가지로 구분됨

○ 삼원계 전구체 저농도 세척수 처리공정

- **(처리공정)** 저농도 세척수는 침전 후 수지 공정으로 여과되며, 수지에서 발생하는 고농도 폐수는 다음 처리단계를 위해 농축 모액과 혼합된 고농도의 폐수를 생성함
- **(처리분류)** 폐수처리는 크게 3가지(중금속 제거, 암모니아질소 제거, 증발 및 결정화하여 황산나트륨과 응축 증류수를 얻는 것)로 분류됨
  - **(처리방식)** 중금속 제거 외에도, 약물첨가, 알칼리 조정 등 방식으로 니켈, 코발트, 망간 이온을 침전시킨 후, 중금속 제거 수지로 배출표준에 부합함
  - **(심층처리)** 증기 추출 및 탈아민화(아모노산의 대사에 있어서 아미노산기의 탈리에 의한 암모니아를 생성하는 과정)와 같은 고농도 암모니아 질소 제거 공정을 거친 후, 증발 결정화 시스템으로 들어가 황산나트륨 및 탈아민화를 제거하며, 암모니아 질소 제거 수지로 심층 처리함

Ⅲ 중국 이차전지 폐수처리 사례

1 리튬이온배터리 폐수처리 사례[8]

○ 광주리원환보(广州漓源环保) 사례

8) 광주리원환보(广州漓源环保, 2022.11.21.), https://news.sohu.com/a/608562805_100132511, (검색일 : 2024.3.22.)

- **(처리과정)** 일반적으로 전처리, 생화학적 처리, 심층처리 공정단계를 거쳐 정화함. 특히 리튬이온배터리에서 발생된 폐수는 주로 COD, 암모니아 질소, 인, 중금속, 불소이며, 폐수에 포함된 유기물질은 호기성 생물이 분해하기 어려운 고분자 물질로 생화학적 처리방식이 일반적임

- **(적용공법)** 동 기업은 주로 ▲전처리 공정(응집침전법을 적용하여, 중금속, 불소, 부유물(SS), COD의 일부를 제거), ▲생화학적 처리(혐기성과 호기성 생물학적 처리를 결합하여 탈질소 효과가 필요한 공정)를 적용한 공정임

- **(세부공정)** 리튬이온배터리 폐수처리를 위한 세부공정은 '응고 침전 전처리(混凝沉淀预处理)+UASB 반응기*+A2O+2차 침전조(二沉池)'로 리튬이온배터리 폐수가 배출표준에 부합하여 배출되도록 함

※ UASB(upflow anaerobic sludge blanket) 반응기

· **(개념설명)** 균일하게 반응기 바닥으로 유입하고, 폐수는 입상 슬러지 또는 플록 슬러지를 포함하는 슬러지 층을 통해 위로 이동함. 혐기성 반응은 폐수와 슬러지 입자가 접촉하는 과정에서 발생함. 혐기성 상태에서 생성된 바이오매스(주로 메탄과 이산화탄소)는 입자상 슬러지의 형성 및 유지에 좋은 조건의 내부순환을 유발함. 슬러지 층에 형성된 일부 가스는 슬러지 입자에 부착되며, 부착되지 않은 가스는 반응기 상단으로 상승함

· **(주요특징)** 고농도의 생물량을 확보하고 고부하 처리가 가능함 동 반응기는 생성가스의 부상에 의한 교반작용을 이용하기 때문에 장치구성이 간단하며, 에너지 절약에도 효과적임

* 출처 : 바이두백과 등 번역·요약

- **(전처리공정)** 응고 침전물은 응고 반응탱크와 응고 침전탱크 두 개로 나뉘며, 주로 투기되는 약물에 의해 반응함. 그후 오염물질을 쉽게 침전시켜 침전 및 제거(고액분리)함

  · **(사용약품)** 전처리 과정에서 사용되는 일반적인 약품은 수산화나트륨(NaOH), PAC, PAM 등이 있음. NaOH는 빈번히 사용되는 약품으로써, 경제적이고 효과적인 pH값의 조절제임. PAC와 PAM은 현재 폐수 응고 및 침전처리에서 응집제로 효과가 좋고 가격이 저렴한 특징이 있음

· **(전처리과정 중요성)** 전처리 처리효과에 따라 후속 단계 공정의 운영부하, 처리비용, 유출수 수질문제를 결정하기 때문에 중요한 단계임

- **(생화학적 처리공정)** 주로 UASB 반응기와 A2O 공정을 적용함

· **(UASB 반응기)** 유기물질을 제거하는 역할 외에도 폐수에서 고분자 오염물질을 제거하여 폐수의 생화학적 특성을 향상시키고 후속 단계의 호기성 생물학적 처리에 도움이 되도록 함

· **(A2O 공정)** 해당 공정은 폐수에서 유기물질을 제거 뿐 아니라, 탈질소 효과가 있음. 특히 혐기성과 호기성 처리가 반복적으로 작동되는 생물학적 환경은 리튬이온배터리 폐수의 정화효과를 향상시키는 역할을 함

② 리튬이온배터리 폐수 제로배출 증발결정화 시스템 사례[9]

○ 산동특보로환보절능과기유한공사(山东特保罗环保节能科技有限公司) 사례

- **(기술원리)** 리튬배터리 폐수 제로배출 처리를 위한 증발 결정화 시스템은 주로 열 증발 원리를 이용하여, 폐수의 수분을 증기로 증발시킴. 또한 폐수의 용질(solute, 용액에서 녹아 들어가는 물질)을 농축하고 결정을 형성함. 동 시스템은 일반적으로 전처리, 증발결정화, 응축회수 3가지 단계로 형성됨

< 리튬배터리 폐수 제로배출 증발결정화 주요기술 >

구분	주요내용
전처리	· **(공정내용)** 폐수의 부유물질을 제거하고, 여과, pH값 조정 등 단계를 거쳐 후속 증발 및 결정화 과정에 유리한 조건을 형성하는 단계임
증발결정화	· **(공정내용)** 해당 공정기술 중 핵심단계로, 폐수가 증발기에 들어간 후, 물을 가열하여 증기로 증발시킴. 그 후 증기는 응축기에서 응축되어 응축수로로 형성되며, 이는 시스템 보충수 또는 공정수로 재사용함. 또한 폐수의 용질은 증발기에서 점차 농축되어 최종적으로 결정체를 형성함. 최종 처리된 결정체는 자원 재활용을 위해 금속염과 같은 물질로 추출함

자료 : 소후(sohu) 등 자료를 바탕으로 KEITI 중국사무소 정리

9) 산동특보로환보절능과기유한공사(山东特保罗环保节能科技有限公司, 2024.2.19.), https://www.sohu.com/a/758574198_121875448, (검색일 : 2024.3.25.)

- **(주요효과)** 동 공정을 통해 리튬배터리 폐수의 제로배출, 자원활용, 고효율 에너지 절약, 환경보호 및 배출감소 등의 효과를 거둠

< 리튬배터리 폐수 사례 주요효과 >

구분	주요내용
제로배출	· **(주요내용)** 증발 결정화 시스템은 리튬이온배터리 폐수의 제로배출을 달성하고, 폐수의 수분을 완전히 회수 및 재사용하여, 폐수가 환경에 미치는 영향을 피할 수 있음
자원활용	· **(주요내용)** 증발·결정화 과정을 거쳐 폐수의 용질이 농축되어 결정체를 형성하여 기타 물질로 추출하여 자원 재활용 실현 가능함
고효율 에너지절약	· **(주요내용)** 시스템은 첨단가열 및 응축기술을 적용하여 열에너지 활용 효율을 높여 에너지 소비 및 운영비용을 절감함
환경보호 배출감소	· **(주요내용)** 폐수감소 및 무해화를 실현하여, 환경오염을 방지하고 녹색, 저탄소, 순환의 발전개념에 부합함

자료 : 소후(sohu) 등 자료를 바탕으로 KEITI 중국사무소 정리

3 LFP 배터리 폐수처리 사례[10]

○ 채특채덕수처리설비(莱特莱德水处理设备) 사례

- **(고농도 폐수처리)** LFP 배터리 폐수는 고농도 염류 물질이 포함되어 있음. 동 기업은 인산염, 황산염, 암모늄염과 같은 공업 폐수에 일반적으로 사용되는 폐수처리는 물리적, 화학적, 생물학적 방식을 적용하여 처리함

- **(적용기술)** 따라서 '전처리+다단계 막 농축+MVR' 방식을 채택하였고, 순수물(pH6~7, 전기저항≤10μs/cm)을 재사용하고 MVR은 폐수의 염을 결정함

- **(전처리)** 막기술 시스템의 안정적인 작동을 보장하기 위해 폐수에서 철, 망간, 칼슘, 마그네슘, 불소이온을 제거함. 이때 막기술은 다중매체여과기(多介质过滤器), 한외여과막(超滤膜)을 사용함

10) 채특채덕수처리설비(莱特莱德水处理设备, 2023.7.18.), https://baijiahao.baidu.com/s?id=1771718225135440421&wfr=spider&for=pc, (검색일 : 2024.3.22.)

< 전처리 막기술 분류 >

구분	주요내용
다중매체여과기	· **(처리방식)** 입자 크기가 다른 고순도 석영 모래(石英砂), 무연탄(无烟煤) 등 여과재료를 채워 원수의 부유 고형물, 입자상물질, 콜로이드 물질을 여과하는 동시에 원수의 탁도를 감소시킴. 다중매체여과기는 물 생산 주기를 완료한 후 자동세척 절차 단계로 들어가 장비 자체의 여과 효과를 보장함
한외여과막	· **(처리방식)** UF(ultrafiltration membrane) 시스템은 용액분기 공정으로 사용압력은 일반적으로 0.03~0.6MPa, 공경 0.005~0.1μm, 분자량 약 1천~50만 달톤(dalt on, 단백질 등 고분자물질의 질량을 표시하는 단위)임. 보통 콜로이드와 같은 박테리아, 바이러스 등 입자를 제거하여 후속 막기술 시스템의 작동을 보장함

자료 : 의사배수처리(依斯倍水处理) 등 자료를 바탕으로 KEITI 중국사무소 정리

- **(다단막 농축)** 역삼투라고도 하며, 이는 설비 내 압력차를 추진력으로 하여 용액에서 용매를 분리하는 막 분리 작업임. 오염에 강한 내성을 지닌 역삼투성 MBR을 사용하여, 작동 중 물 생산량 감소를 지연시킴

  · **(고배율 농축)** 특히 고배율 농축을 통해 농축수의 염분 함량을 높여 후속 증발설비의 에너지 소비를 감소시킴. 따라서 에너지 소비감소와 더불어 공정처리에서 가치 있는 물질의 회수 효율을 향상시킴

  · **(다단계 RO)** 다단계 RO MBR 농축은 염산과 기타 염의 분리를 달성하는 데 사용됨. 하지만 막 스케일링, 철, 망간 오염, 인산칼슘 및 인산암모늄-마그네슘 등의 세척과 같은 문제를 고려해야 함

- **(증발결정)** 해당 기술은 고농도 염수의 부피를 압축하여 내부의 염분을 결정화하는 것임. 또 다른 의미는 이를 다시 원료로 재이용하며 순환경제를 형성하여, 제조업체에 염분을 제공함

  · **(경제적효과)** 특히 MVR 증발기를 통해 농축액에 수집된 재료의 특성에 따라 많은 에너지 소비를 절약할 수 있으며, 물 소비량은 25kw·h/t 이하로 제어하여 운영비용을 30~50% 정도 절감한 것으로 나타남

Ⅳ 시사점 및 결론

1 향후전망[11]

○ 이차전지 폐수 처리에 대한 중점과제

- **(중점과제)** 삼원계 배터리 양극재 폐수 처리과정에서 주의해야 할 중점과제는 처리된 폐수의 2차 오염방지, 합리적인 자원 재사용으로 낭비방지, 에너지·자원소비를 줄여 처리비용을 절감시키는 것이 향후 핵심 경쟁력으로 전망됨

○ 이차전지 폐수 처리 수요 증가 전망

- **(수요증가)** 전기차가 보급이 확대되면서 이차전지 역시 수요가 증가하고 있음. 이로 인해 이차전지 생성공정에서 발생하는 폐수처리 시장규모 또한 지속적으로 우상향할 것으로 보임
  - **(고객증가)** 현재 중국의 이차전지는 CATL를 시작으로 글로벌 기업이 다수 포함되어 있으며, 동시에 많은 원재료 공급기업 역시 분포하고 있어 고객군이 증가할 것으로 전망됨
- **(정책지원)** 환경보호에 대한 중국 정부의 관심이 높아지면서 현재 적용중인 이차전지 폐수처리 관련 정책 개정이 시급한 것으로 파악됨. 또한 높은 배출표준 등을 요구하면서 동 산업에 대한 다양한 정책지원이 있을 것으로 전망됨
- **(기술발전)** 과학기술의 지속적인 발전과 함께 삼원계 양극재 폐수처리 기술 역시 꾸준한 관심이 증가할 것으로 보임. 특히 삼원계 배터리는 환경보호 및 자원활용 분야에서 두각을 나타낼 것으로 전망되며, 첨단 산화기술, 광촉매 등 기술 도입이 산업 전체로 확대될 것으로 예상됨

11) 중기원산업규획망(中机院产业规划网, 2023.10.11.), https://jiameng.baidu.com/content/detail?id=238947673530&from=search, (검색일 : 2024.3.24.)

※ 참고자료

1) 과해사환보(2023.4.20.), '리튬이온배터리 폐수처리 지식 총결산 : 불순물·칼슘·마그네슘·니켈 제거 및 리튬회수(锂离子电池废水处理知识总结：除杂、除钙镁、除镍、回收锂)'

2) 산미환경(2023.3.13.), '리튬배터리 재료 공업 폐수처리(锂电池材料工业废水处理)'

3) 사주수지왕봉(2023.3.3.), '신에너지 배터리 산업 폐수처리 방법(新能源电池产业电池废水如何处理)'

4) 강경휘증발기(2022.11.28.), '리튬인산철 배터리 폐수처리 방법(磷酸铁锂电池废水处理方法)'

5) 소후(2023.11.1.), '고효율 리튬인산철 배터리 폐수처리 방법은?(如何高效处理磷酸铁锂电池废水？)'

6) 신향시리비이특려기주식유한공사(2023.7.10.), '리튬배터리 양극재 폐수처리(锂电池正极材料生产废水处理)

7) 공업폐수처리의사배(2024.2.27.), '리튬배터리 음극재 폐수처리 방식(锂电池负极废水怎么处理)'

8) 광주리원환보(2022.11.21.), '리튬배터리 폐수처리 방식은? 혐기성+호기성 적용방식 사례(如何处理锂电池生产废水？这个案例采用厌氧+好氧)'

9) 산동특보로환보절능과기유한공사(2024.2.19.), '리튬배터리 폐수 제로배출 처리 증발 결정시스템(锂电废水零排放处理蒸发结晶系统)'

10) 채특채덕수처리설비(2023.7.18.), '전처리+다중막 농축+MVR' LFP 배터리 폐수처리 방안("预处理+多级膜浓缩+MVR"磷酸铁废水处理方案)'

11) 중기원산업규획망(2023.10.11.), '리튬배터리 폐수처리 산업의 전망(锂电废水处理行业前景,以下信息要了解！)'

12) 생태환경부(2014.3.1.), '「배터리 공업 오염물질 배출표준」(《电池工业污染物排放标准》)'

13) 생태환경부(2014.3.4.), '「배터리 공업 오염물질 배출표준」 해석(《电池工业污染物排放标准》解读)'

14) 환보소등(2023.7.11.) '리튬배터리에서 생산되는 폐수처리(解析锂电池生产废水处理)'

15) 애채망(2024.1.26.), '리튬배터리 폐수 발생원인 및 처리방식(锂电池废水产生原因及处理方法)'