

## 眞空加熱 리사이클링의 최근동향

申 熙 德

韓國科學技術情報研究院 專門研究委員

### Recent Status of Vacuum Thermal Recycling

Heeduck Shin

Senior Research Fellow of KISTI

#### 1. 서 론

진공가열 리사이클링(VTR)은 진공 밀폐된 시스템 내에서 분리 회수하는 기술이기 때문에 각각의 성분을 산화시키지 않고 순수한 상태에서 회수할 수 있게 된다. 특히 진공분위기하에서 분리하기 때문에 폐기물에 함유된 유해물질을 환경 중에 방출하지 않고 회수하므로 경제적인 리사이클링이라고도 할 수 있다.

VTR은 또한 물질고유의 증기압차를 이용하고 증발하는 성분과 증발하지 않는 성분으로 분리하는 기술이고, Fig. 1에서 보는 바와 같이 유기물, 무기물에 관계없이 전체물질의 증발온도는 압력감소에 따라 저하하므로 상압에 비해서 낮은 온도 즉 적은 열에너지로 여러 가지 성분을 분리 회수할 수 있다.

#### 2. 기술의 특성

##### 2.1. 원리와 구조

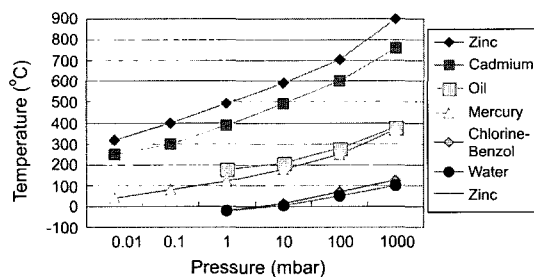


Fig. 1. 성분별 증기압곡선

VTR은 전술한바와 같이 처리대상물을 진공밀폐된 시스템에서 가열함으로써 처리대상물 중에 함유된 물질을 증발·분리·회수하는 기술이다. 즉, 물질 고유의 증기압차를 이용하여 일정한 압력 및 온도를 제어함으로써 증발물질과 비 증발물질로 분리한다.

Fig. 1에 압력과 물질의 비점(沸点) 관계를 나타냈는데, 그림에서 보는 바와 같이 물질의 비점은 압력감소에 따라 저하한다. 본 기술은 이 압력감소에 따른 비점저하를 이용하여 상압에 비해서 낮은 온도, 즉 적은 열에너지로 각각의 물질을 분리 회수하는 기술이다. Fig. 1에서 카드뮴을 예로 들면, 카드뮴의 비점은 대기압(1013 mbar)에서는 765°C이지만, 10 mbar의 진공 하에서는 약 470°C에서 증발한다. 한편, 이때 아연은 증발하지 않고 잔류한다. 따라서 양자의 분리가 이루어져 각각 분리가 가능하게 된다.

##### 2.2. 기술의 특징 및 프로세스

VTR은 기본적으로 진공처리실, 히터, 냉각콘덴서, 진공펌프, 활성탄필터로 구성되어 있고, 동력원은 전력을 사용한다. Fig. 2는 복사열로 대상물을 가열하는 VTR 중에 가장 기본형이라 할 수 있는 TERA개념도이다.

본 프로세스에는 우선 처리대상물을 투입용기에 넣고, 진공처리 실에 장착한다. 이어서 진공처리 실을 탈기 후, 소정의 온도로 가열하여 일정시간 지속시킨다. 그 시간동안 목적인 성분을 증발시키고, 증발된 성분은 냉각콘덴서에서 응축하여 액체 혹은 고체로 회수한다. 이때 증발하지 않은 성분은 진공처리실내에 잔류하므로 소정온도로 냉각 후 회수한다.

기본적으로 본 프로세스로 수분 및 모든 유기물은 탄화수소로 증발하고, 진공처리 실내에 잔류하는 것은 탄

\* 2003년 2월 6일 접수, 2003년 4월 9일 수리  
 \* E-mail: hdshin@kisti.re.kr

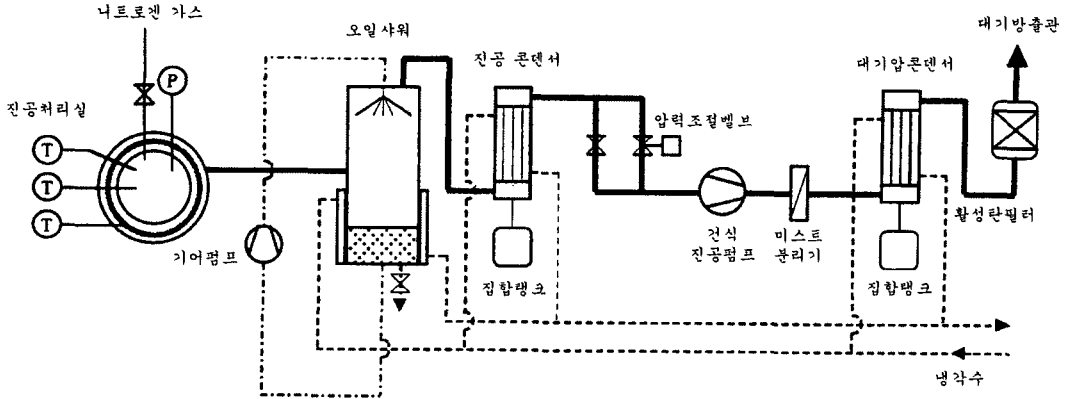


Fig. 2. VTR의 개념도

소와 비점이 높은 금속 뿐이다.

### 2.3. VTR 기술 응용분야

진공열처리로란 “진공 중에서 가열처리하는 로”이고, 공업로의 분류에는 전기저항가열로와 같은 부류에 속하지만 로 내에 분위기가스가 존재(대기압) 하는지, 존재하지 않는지(진공)의 차이인데, 진공으로 되어있는 이유로 많은 장점이 있다.

진공열처리로는 1949년 미국에서 금속재료의 열처리에 이용한 것이, 세계 최초이고 일본에서도 1960년에 도입되었다. 이것은 산업이 다양화 함에 따라 금속재료 가공 공업, 기계공업, 전기 전자공업 등의 발전에 따라 용도가 다양화 되고 있고, 이에 대응하여 승온 균열특성, 냉각능력의 개선, 자동화 등의 개발을 추진하였다.

진공분위기가 지닌 여러 가지 특성을 이용한 열처리 프로세스는 근래 금속재료, 비금속재료를 불문하고 다방면에 걸친 산업계에 적용되기에 이르렀다.

## 3. 각종 응용사례

### 3.1. 회로기판의 리사이클링 기술

전기, 전자기기의 주요구성부품인 회로기판은 금, 은 등의 귀금속류가 포함된 일부 기판을 제외하고 리사이클링 방법이 확립되어 있지 않다. 회로기판은 여러 가지 부품재료가 견고하게 고정되어 있고, 유기물의 선별이 어려울 뿐 아니라,형상, 실험방법 유기물량 등의 성상이 균일하므로 리사이클이 곤란하고, 결정적인 처리법이 아직 없다.

회로기판 폐기물의 처리에 있어서 유기물인 구리를 회수하고, 납땀에 사용된 납을 회수함을 주목적으로 한

기술이다. 이 기술은 진공 하에서의 증발프로세스를 이용하므로 “진공가열법”이라고도 부른다.

진공 중에서의 금속류를 가열하여 증기압이 높은 물질을 증발에 의하여 분리하는 기술은 금속정련의 불순물 금속제거의 한가지 방법으로 이전부터 사용되었다. 본 기술의 폐기물처리예의 응용은 철 절삭분말의 유지류 제거 및 특히 금속을 대상으로 한 예로는 아연강판에서 아연제거 등이 거론되고 있으나, 적은 량에 지나지 않는다.

#### 3.1.1. 시스템 개요

회로기판의 리사이클링 시스템은 기관수지의 건류, 납의 진공증발, 유기금속선별의 3가지 공정으로 대별된다. 회로기판은 우선 저류실에서 대기로부터 불활성가스 분위기에, 치환한 후 건류공정에 보내진다. 건류실에서는 납의 증기압이 낮고 또한 기관수지가 열분해하는 온도로 무 산소 상태로 건류 처리한다. 이 공정에서 수지 분해가스가 분리 된다.분해 된 유기계 가스는 직접 혹은 한번 응축 회수한 후 연료로 회수한다.

다음으로 회로기판건류 전사는 저류실을 통해서 진공가열공정에 보내지고, 건류전사는 수지(樹脂)가 제거되게 되어 분해가스 발생이 적기 때문에 진공도를 유지할 수 있다. 진공가열 실에서는 유해물질인 납이 증발 제거 되어 처리전사는 납이 않는다. 증발한 납은 로 내 온도 보다 저온으로 제어한 회수부에 응축 회수 된다. 진공가열 실에서 꺼낸 전사는 후 냉각실에서 대기압에 되돌아 와서 실온부근까지 냉각시킨다.

진공가열전사는 이미 납이 제거 되었고,계속해서 행하여지는 유기물 회수처리에서 환경상의 유해성은 거의 없다. 그러므로 유기물을 회수하기 위하여 비교적 간단한 방법을 선택할 수 있다. 진공가열전사로부터는 유기

물인 동박(銅箔)이 회수된다. 이 처리시스템은 지금까지 다른 방법으로 할 수 없었던 회로기관 중 납의 고효율 회수가 가능하다

3.1.2. 기술의 특징

(1)진공가열에 의한 납의 증발분리

본 리사이클 시스템의 최대 특징은 맴납에 함유된 납을 증발로 분리회수 하는 진공가열기술을 이용한다는 점이다.

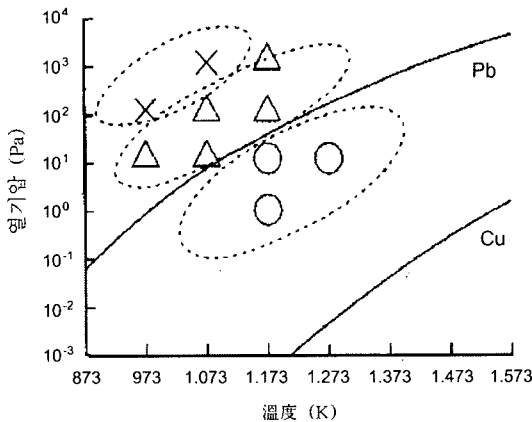
납과 구리의 증기압, 및 온도와 압력조건을 변화시킬 경우 납 제거 실험결과를 Fig. 3에서 볼 수 있는데 납의 증기압은 1.273 K 이고 0.006 Pa이다.

즉 어느 일정한 감압가열조건하에서 처리함으로써 납만을 증발하여 구리와 분리할 수 있게 된다.

Fig. 3은 증기압 곡선을 보인 것인데, 이 실험에서는 동박(銅箔)상에 맴납을 일정량 균일하게 코팅한 모델샘플과 도가니 중에 피상 맴납을 넣은 샘플의 두 가지의 샘플을 이용한 것이다. 동박에 코팅한 샘플은 PC기관과 칩(chip) 등의 가벼운 제품을 조립하기 때문에 맴납 층이 가벼운 경우를 가정한 것이다. 또한 도가니 중에 설치한 피상 맴납샘플은 TV기관 등에서 보는 바와 같이 대형부품을 조립하기 위한 두께로 되어 있는 납맴부위를 가정한 것이다. 모델샘플에 의한 처리 파라미터는 납의 증기압곡선에 잘 일치하고, 고진공, 고온조건일수록 납의 제거는 고효율을 보였다.

3.1.3. 건류공정과 진공가열공정의 분리

회로기관 리사이클링에의 진공가열법 적용에 있어서 수지성분의 건류공정과 납의 진공가열공정을 2단계로 분할 한 점이 본 시스템의 두 번째 특징이다.



○ : >98% 제거가능 △ : 경계영역 X : 제거불실했음

Fig. 3. 납 증기압곡선 및 납 제거 현상

수지와 금속의 혼합물에 진공가열법을 적용하기 위해서는, 유기계(有機系)의 분해가스를 다량 방출하는 기관수지의 처리가 관건이다. 기관수지로는 주로 PC, 에어콘 등에 쓰이는 유리에폭시수지, 혹은 TV, 냉장고, 세탁기 등에 쓰이는 페놀수지가 많이 이용된다. 이들은 가열로 열분해되고, 유기계 분해가스를 다량 방출한다. 가령 금속을 증발하기 위해서는 진공가열처리를 건류에 이어서 하나의 로내에서 행 할 경우 로내 각 지점 및 배관 중에 부착된 열분해 생성물로부터 발생하는 가스로 금속증발에 필요한 진공조건 달성은 곤란하다. 납을 증발제거 하기 위해서는 감압상태를 유지하면서 가열할 경우, 다량의 분해가스가 동시에 시스템내에서 발생하면 납 증발에 필요한 진공도를 유지할 수 없는데, 이 문제는 수지의 열분해 공정과 진공 가열에 의한 납 증발공정을 분리함으로써 해결되었다.

3.1.4. 유용물의 용이한 회수

진공가열처리에 의하여 잔사로부터 유기금속의 분리가 용이하다는 점이 세 번째 장점이다.

납이 증발 제거된 진공가열 처리 후 잔사는 기관수지가 탄화하여 실제 조립된 맴납의 납이 제거됨은 물론 여러 가지 실조립품도 해체된 상태에 이르게 된다. 그러므로 진공가열잔사에서 동박, 알루미늄, 철 등의 금속류를 분리하기가 용이하다. 가열처리를 하지 않은 상태에서 기계분쇄와 유기 성분의 회수를 시도할 경우 기관 자체가 견고하고 또한 회수되지 않은 유기금속, 예를 들면 적층동박 등과 결합되어 있기 때문에 단순히 분쇄로는 유기금속만을 분리하기 어렵다. 파쇄선별과정에서 납이 분산하는 것도 문제가 되고 있다. 납이 제거된 진공가열잔사의 회로기관잔사는 유용물의 회수 재활용을 위한 처리가 용이하고, 무가성분이라는 관점에서 바람직하다고 할 수 있다.

진공가열잔사에서 유기금속을 회수하는 수단은 여러 가지가 있겠으나, 무엇보다도 간편한 방법으로 파쇄와 체 분리로 적층동박의 분리가 가능하다. 파쇄로 수지본래의 카본과 적층기관에 사용되는 판유리는 미립자로 되어 있어서 적층 되어있는 동박과 철제 연결부품 등의 금속에서 쉽게 떨어져 나가므로 체분리에 의하여 오버사이즈로 선별된다.

3.2. 주상변압기 구성재로부터 PCB 제거

3.2.1. 기술의 개요

PCB(Polychlorinated Biphenyles)는 일반적으로 환경에 미치는 영향이 크기 때문에 특별관리되고 있고, 이

웃 일본에서는 2001년 6월부터 「PCB 폐기물의 적정한 처리의 추진에 관한 특별조치법」을 수립하여 이에 따른 PCB 폐기물의 처분기간을 15년으로 하는 「PCB 폐기물의 적정처리 추진에 관한 특별조치법 시행령」을 각의에서 결정된바 있다.

PCB는 그 특성상 전기절연유, 열매체, 감압복사지 등에 널리 이용되고 있으나, 그 70% 정도는 전기절연유로 사용되고 있는데, 그 중 약 2/3는 고압용 변압기, 콘덴서에 이용되고 있다.

이들 변압기의 처리에는 절연유 처리 및 절연유로 부착 함침 되어 있는 변압기 구성재를 처리할 필요가 있다. 변압기구성재에 부착된 절연유를 제거하고 자원화하는 방법으로는 소각, 세척, 진공가열분리 등이 권장되고 있는데, 구미에서는 소각처리가 주류를 이루고 있고, 일본에서도 이들 방법이 연구되고 있으나, 아직 실용화에는 이르지 못하였다. 이들 방법 중 진공가열 분리법은 변압기로부터 절연유를 채취한 후 변압기구성재 중에 부착, 침적된 절연유를 진공조건 하에서 가열 증발 분리하여 전체적으로 증발한 절연유를 냉각회수 하는 것이다. 이것은 장치도 간단하고, 안전 상에도 부담이 적은 비교적 저온에서 처리할 수 있는 특징이 있다.

### 3.2.2. 변압기 구성재 중의 절연유 증발거동

20 kVA 와니스 함침 변압기에서 채취된 2차 코일시린더를 5 mm 각으로 재단한 시료를 이용하고, 유리로 된 간단한 진공가열장치로 200°C, 0.05 Torr의 조건에서 재생절연유 및 PCB 잔류율이 재생절연유의 그것보다 높은 경향을 보였다. 그러나 가열시간이 5시간 지나면 증발이 시작되고, PCB와 재생절연유 의 잔류율이 거의 동일한 0.3~0.4%가 된다.

### 3.2.3. 진공가열 처리조건 선택

전기한 결과에서 0.05 Torr의 진공하에서 가열온도 200°C에서 10시간 가열하면 PCB와 절연유의 잔류율은 모두 0.3%로 달성할 수 있는 것으로 추정된다. 한편 실정실험의 전처리공정 완료 후 즉 진공가열분리 처리전의 변압기구성재 중 재생절연유와 PCB는 절연지의 경우 10~20만 mg oil/kg mat. 5~10 mg-P/kg mat.이다. 따라서 본 진공가열처리조건으로 처리하면 잔류량이 많은 절연지일 경우에도 300~600 mg oil/kg mat., 0.015~0.03 mg-P/kg mat.가 달성 될 가능성이 있다. 또한 가열온도가 200°C을 넘으면 절연지가 탄화를 일으키기 시작하고, 절연지나 나무 중의 PCB가 증발이 어렵게 된다. 염소수가 8~10 일 때 상압에서의 증발온도는 450°C 정도인데, 250°C까지는 PCB가 유해한 물질로

변화되지 않는 것으로 생각된다. 따라서 분석방법의 정량하한치인 0.05 mg-P/kg mat. 까지 제거하기 위한 진공가열분리처리조건은 진공도 0.05 Torr, 가열온도 200°C, 가열시간 10시간이 제안되고 있다.

### 3.2.4. 환경에 미치는 안전성 확인

(1) 장치에서 배출되는 PCB량의 측정은 액체산소에 의한 저온포집법과 기상 PCB 측정요령에 의하여 측정하는데 시험에 의한 결과는 정량하한치 미만으로 되었다.

(2) 토양의 포트샘플 중 PCB를 측정할 결과 재생절연유를 사용한 변압기를 이용한 실정시험 시험 전 제1회 시험 종료 시와 제2회 시험에서 종료할 때까지 폭로된 포트샘플의 토양중의 PCB 량을 측정할 결과 3포트 모두 토양중의 PCB 량은 정량하한치 미만이었다.

이상 배기중과 토양의 포트샘플 중 PCB 량은 모두 정량하한치 미만이었다는 점에서 안전성은 확보 되었다고 볼 수 있다.

## 3.3. 혼합폐기물로부터 수은의 회수제거

수은이 함유된 방사성 오염도양과 폐기물을 분쇄 처리코자 할 때, 처리대상물에 함유된 수은으로 인하여 난관에 봉착하게 되어 DOE(미국에너지성)에서는 이에 대한 대책마련에 나섰고, 역시 EPA(미국환경 보호국)은 수은함유 방사성폐기물은 야외폐기장에 버리고자할 때 총 수은량이 260 ppm 이하로 규제를 하고 있다. 그리하여 2차방사성 폐기물을 발생시키지 않고 혼합폐기물로부터 수은을 완전히 제거하는 방법이 요구되었다.

### 3.3.1. 기술적 처리방안

수은함유 혼합폐기물을 분리하기 위한 실용공법은 처리물중에 함유된 방사성물질을 회수하고, 리사이클링에 적합한 형태로 수은을 회수하여 수은 잔류량이 최소수준이 되도록 감소시켜야 할 것이다. 따라서 폐기물 처리 과정에서 제2의 폐기물이 나오지 않도록 오염물질을 제거하여 작업원과 환경에 악영향을 미치지 않아야 할 것이다.

이 기술은 토양과 폐기물에서 수은을 회수하여 1 ppm 이하의 수준으로 줄이고, 기초재료에 해당되는 모든 방사성을 확인하는 한편 순수한 금속수은은 회수하게 된다. 이때 회수된 수은은 재이용이 적합한 품질이 된다.

### 3.3.2. 기술의 장점

본 기술의 장점은 다음과 같이 요약할 수 있다.

- 혼합폐기물로부터 수은을 선택적으로 제거한다.
- 잔류 총 수은 량을 1% 이하로 감소시킨다.

- 순수 금속수은을 99% 회수 한다
- 2차적인 액체, 고체, 개스 형태의 폐기물을 발생하지 않는다.
- 산화물, 황화물, 염화물 그리고 기타 화합물로부터 수은을 회수하고, 공정배출물로부터 황 및 염소함유 가스를 억제한다.

3.3.3. 기술의 특성

본 기술의 개발은 중간온도와 소량의 가스를 소비하는 사용하는 방식에 속하고 재료를 분쇄함으로써 화합물을 분해하기 위하여 첨가제로 혼합하고, 건조된 물질로부터 수은을 증기화하는데 충분한 온도에서 반응시키기 위해서 2단계로 처리한다. 배출 가스는 가스정화 장치를 통과하여 함유량이 흔적을 나타낼 정도로 정제된 수증기 형태로 대기에 방출 되는데, 이것은 증기화한 수은이 응축하여 금속형태로 된다. 그리고 배출에 우선하여 수은과 기타 가스류 혹은 특수 오염물질을 제거하기 위해서 가스 상태의 배출물을 처리한다.

3.3.4 진공 로타리킬른에 의한 수은분리

미국 Oak Ridge 국립연구소(ORNL)는 Sepradyne(고진공식이고 750°C 이 상온에서 처리하는 로타리 킬른에 의한 간접가열처리시스템)에 대한 평가를 위해서 현장 방문하여 실시 하였는바, 초기의 평가는 압축형 처리장치로 현장에서 효율적으로 부산물을 회수하는 발전된 장치로 인정되었다. 이 시스템의 수은 처리는 10 ppm 이하까지 제거 될 수 있고, 그로 인해서 납과 같은 유기금속은 산 처리공장의 슬러지 로부터 경제적으로 회수하게 된다.

Sepradyne 기술의 핵심은 고온과 고진공에서 가동되는 간접 가열식 로타리킬른이다. 이들 조건은 휘발화하는 액체와 중 저온도로 용해되는 수은, 비소, 셀레늄 그리고 카드뮴과 같은 금속 용융 분위기를 만든다. 이 공정은 유기화합물을 파괴하는 용도로 공개된 일이다.

킬른 내의 공기는 제거되므로 연소가 일어나지 않고, 탈 가스처리 장치는 최소화 되었다.진공가열 처리장치는 재래식 방법에 비교하여 다음과 같은 장점이 있다.

- 처리환경에서 산소를 감소시키므로 수은 화합물의 생성과 수은의 산화를 감소시킨다.
- 처리환경 중에서 산소를 감소시키므로 불완전연소로 발생하는 유기물 발생이 감소된다.
- 복잡한 탈 가스처리장치가 요구되지 않으므로 자본금과 보수관리가 감소된다.
- 입자의 생성과 분진을 감소시킨다.

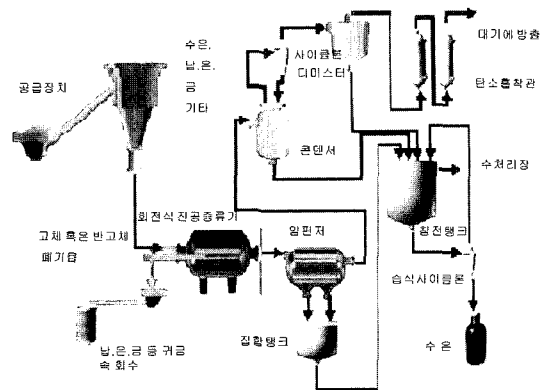


Fig. 4. 진공식 로타리킬른 수은분리공정

3.4. 폐도료공업 에서의 폐용제 리사이클

3.4.1. 재래식 리사이클링 방법의 문제점

폐 도료 공장에서 발생하는 폐 용제는 주로 제조하는 도료의 색 품종변경시의 설비세정폐용제로 발생하고, 수지 안료가 포함 되어 있다. 이 세정폐용제는 종래부터 상압증류장치에서 용제를 회수하여 세정용제로 재사용해왔다.

그러나 수지분을 함유한 폐 용제는 증류에 의한 고형분 농도의 상승에 따라 점차 증가되고 정착성이 강해지게 된다. 그리고 농축하면 젤(gel)이 되어 장치의 운전이 불가능하게 되고 동시에 장치로부터 증류잔사의 배출이 어려워지게 된다. 그러므로 완전히 용제를 회수할 수 없고, 고형분 농도 40%정도의 증류잔사를 폐유로 폐기하였다. 또한 폐 도료는 고형분 농도가 수십 %나 되는데 이를 폐유로 폐기해 왔다.

액상의 폐 도료는 폐유로 취급되었고, 그 중간처리방법으로 소각이 필수적 이었으므로 다량의 이산화탄소가 발생하고 중금속류를 포함한 연소 잔류물이 남아 환경에 미치는 영향이 컸다.

3.4.2. 폐도료 리사이클시스템의 특징

(1) 폐 도료 리사이클 시스템의 개요

원료인 「폐 도료」를 진공증류기에 보내어 저압 고온(6.7 Pa, 200°C)로 처리하는데, 폐 도료 중의 용제는 순식간에 휘발된다. 그리고 휘발한 용제는 응축기에 회수되어 건조된 고형물이 배출기로부터 콘테이너로 넘겨지는데 이것은 모두 자동화된 제어방법으로 처리된다.

(2) 진공증류기의 특징

「폐 도료」를 용제와 고형물로 분리하는 진공증류기는 본장치의 중심부이고 박막증류기(薄膜蒸溜機) 등의 수 증류의 소형실험장치로 수십~수백시간에 걸쳐 실험

운전으로 성능비교 한 결과 대부분의 기종이 부착물에 의한 장치내부폐쇄로 연속운전이 곤란한 것으로 판단되었다.

### (3) 저비점 용제와 고비점용제의 분리회수

용제증기의 응축을 2단계로 행하게 되는데 응축기를 복수로 준비하여 냉각온도에 차등을 두어 1단계에 고비점용제를, 2단계에 저 비점용제를 회수하게 된다.

이와 같이 용제를 분별회수 함으로써 저 비점용제는 1차회수용제와 같은 설비로 세정하고, 용해력이 낮은 고비점용제는 도료제조설비를 세척에 이용하는 등 용도별 리사이클이 가능하다.

### 3.4.3. 폐 도료 리사이클시스템의 효과

#### (1) 폐기물량의 삭감

폐 도료 리사이클 시스템에 의해서 「폐도료」를 용제로 고형물과 분리할 수 있는 것으로 확인되었다. 용제는 리사이클이 가능하기 때문에 폐기물은 고형물뿐이다. 즉「폐 도료」중의 고형분 농도를 40%로 하면 「폐도료」배출량은 거의 60%를 삭감할 수 있게 된다.

#### (2) 이산화탄소 배출량의 삭감

폐 도료 리사이클 시스템」은 폐기물량을 삭감할 뿐만 아니라,배출된 고형물은 직접 매립처분이 가능하기 때문에 소각이 불필요하게 된다.

「폐 도료」1kg을 소각할 경우에 배출되는 이산화탄소량(도시가스 전기)을 비교하면 「폐 도료 리사이클 시스템」의 운전으로 배출되는 이산화탄소량은 종전 소각에 비해서 20분의 1이 되었다.

## 3.5. 이차전지 리사이클링

### 3.5.1. 기술의 개요

근래 노트북컴퓨터, 휴대전화 등의 여러 가지 소형전자기기의 보급이 크게 늘어나는 추세에 따라 이차전지의 수요량이 증가되고 있고, 특히 충전 후 반복사용하는 이차전지의 수요증가가 현저하다.

그러나 이러한 이차전지의 수요증가에 수반하여 폐기되는 폐전지를 회수하여 리사이클링 할 수 있는 회수시스템과 재활용기술이 미비한 상태에 있어서, 철, 니켈, 코발트, 카드뮴 등의 유용금속이 폐기되어 버리고 있는 실정이다.

이차전지를 크게 분류하면 카드뮴이 포함되어 리사이클링에 장애가 되는 Ni-Cd 전지, 금후 점착 수요가 증가될 것으로 보이는 수소전지, 리튬이온전지로 나눌 수 있다.

### 3.5.2. 이차전지의 리사이클링법

이차전지의 리사이클링 방법으로 일반적으로는 건식법(로터리 킬른 등에 의한 연소법)에 의하여 부분적으로 리사이클링 되고 있다. 그러나 전지에는 철, 니켈, 코발트, 아연, 카드뮴, 리튬, 수소저장합금, 전해액(수산화칼륨 등), 접착제, 밀봉재로 폴리프로필렌, 테프론 등의 수지가 사용되기 때문에 리사이클링이 어려울 뿐만 아니라, 건식법에는 리튬 혹은 수소저장합금을 함유한 전지의 경우 발화 할 우려가 있다. 또한 염소계 불소계 탄화수소(테프론), 카드뮴, 수은 등이 혼입되어 있을 경우, 배기가스 처리문제가 대두된다.

한편 VTR은 진공분위기 하에서 처리하므로 금속류는 산화되는 일이 없고, 순수한 금속으로 회수되며 다 이옥신 등이 없다. 그리고 배출가스가 극히 적어서 배수에 염려할 필요가 없는 클린 리사이클 방법이다.

### 3.5.3. VTR 법에 의한 이차전지 처리법

VTR법은 처리대상을 진공 밀폐된 시스템에서 가열함으로써 처리대상물중 함유된 물질을 증발 분리 회수하는 기술이다. 즉 물질고유의 증기압차를 이용하여 일정 압력 및 온도로 제어함으로써 증발물질과 비 증발물질로 분리한다. 본 기술은 또한 압력감소에 따른 비점저하를 이용하고, 상압에 비해서 낮은 온도, 즉 적은 열에너지로 각각의 물질을 분리 회수하는 기술이다. 가령 Ni-Cd 전지를 예로 처리 했을 때 카드뮴의 비점은 대기압에서(1013 mbar)에서는 765°C인데 10 mbar 진공하에서는 약 470°C에서 증발한다. 이 때 니켈과 철 등은 증발하지 않고 잔류한다. 따라서 양 금속류는 분리가 가능하게 되어 리사이클 할 수 있다.

#### (1) Ni-Cd 전지의 리사이클링

Ni-Cd 전지는 VTR 법에 의해서 처리함으로써 니켈, 철 등은 처리실내에 잔류하고, 유해한 카드뮴은 1차 콘덴서에서 금속카드뮴으로 회수 된다. 이 때 니켈, 철 등으로 잔류하는 카드뮴은 니켈 스크랩의 반입기준인 0.5%를 충분히 만족하고 니켈, 철, 카드뮴의 리사이클이 가능하게 된다. 그리고 세퍼레이터와 밀봉재로 사용되는 폴리프로필렌 등의 플라스틱류는 완전히 탄화하기 때문에 제련공정의 간략화를 가져온다고 생각된다.

#### (2) 리튬이온전지의 리사이클

리튬이온전지는 VTR 법으로 처리함으로써 발화성의 리튬을 불활성화 한 상태이므로, 안전하게 플라스틱 등을 열 분해시킬 수 있고, 제철공정을 간략 화하는 것으로 생각된다.

#### (3) 이차전지 리사이클링의 특징

VTR에 의하여 이차전지를 처리함에 있어서 우선 파

쇄 등의 전처리가 불필요하기 때문에, 전해액이 파쇄기에 부착되는 일이 없고, 알칼리 부식의 염려가 없으며, 실제 조업에서도 클린한 환경에서 핸들링이 가능하다고 할 수 있다. 또한 회수된 금속류는 진공에서 처리하므로 산화되는 일이 없고, 순수한 금속으로 회수할 수 있어서 다음공정에서 환원 등의 공정이 불필요하게 되어 리사이클링이 용이하게 된다. 처리 중 시스템이 진공밀폐 내지는 부압 하에 운전하기 때문에 처리물이 설비로부터 환경에 누출시키는 일이 없고, 또한 리스크도 극히 낮은 것으로 알려져 있다. 더욱이 진공 하에서 처리하기 때문에 다이옥신류 등 유해물질이 생성되기 어려울 것으로 예상된다.

## 4. 국내외 기술 개발 동향

### 4.1. 국내의 기술현황

우리나라의 진공가열기술은 주로 금속 및 식품공업 등에 이용 되고, 그밖에 폐산 폐 알칼리 등의 처리법 중 하나로 적용되고 있을 뿐, 폐기물을 처리하기 위한 방법으로 연구된 연구발표나 특허 등은 아직 발표되지 않고 있다.

자원순환 형 사회를 지향하는 가운데 VTR 법의 폐기물처리예의 응용은 기술적인 컨센서스가 확립되지 않았고, 경제성이 상용화에 장애가 되고 있어서 개발이 지연되고 있는 것으로 판단된다. 그러나 전기한 바와 같이 현재 국내의적으로 환경규제의 강화와 폐기물처리상의 이차오염을 방지하기 위해서는 VTR 법의 적용은 적극 검토되어야 할 것이다.

### 4.2. 외국의 기술개발 현황

#### (1) 미국

미국에너지성(DOE)은 국립광업협회와 공동으로 광업 부문에 획기적인 수익을 가져올 수 있는 연구프로젝트를 모색해 왔는데, 그 중의 하나가 광물처리에서 나온 잔류물로부터 부산물을 회수하는 연구이다.

미국의 광업은 유용성 부산물은 물론 유해물까지 합해서 약 700만 t/y의 잔류물이 발생되고 있다. 연구프로젝트는 광업의 폐재 처리비용을 삭감하고 수입을 창출하기 위해서 공정잔류물 즉 광업의 부산물로부터 시장 판매가 가능한 폐자원을 회수하려는 것이다. 예를 들면 로터리 형 진공로는 미국의 소규모 업체에서 발명되어 "SeptraDyne"라고 하는 시스템으로 불리어 지고 있다. 이 기술은 구리광산에서 금, 은 구리, 납이 포함된 황산

공장의 버텀애쉬(bottom ash)로부터 수은을 분리하는데 사용된다.

DOE의 산업기술 담당자에 의하면 광업의 미래상은 환경과 경제를 발전시키는 방향으로 산업발전을 촉진시키는데 도움을 주는 것이라고 하였다. 따라서 그 목표를 세부적으로 든다면, 첫째로 책임 있는 배출 및 부산물 관리, 둘째로 저렴하고도 효율적 생산이라고 할 수 있다.

미국의 Oak Ridge 국립연구소(ORNL)은 광업과 분리공업을 포함한 3자가 공동으로 유용한 납과 금속을 경제성 있는 수준으로 회수하는데 목표를 두고 있다.

#### (2) 독일

독일은 VTR의 종주국이라 할 수 있을 만큼 진공가열 분리기술의 개발이 활발하게 이루어지고 있다. 이미 앞에 기술한 바와 같이 독일의 ALD Vacuum Technologies 사는 VTR기술의 산실이라 할 수 있고, 기술의 개선과 보급활동을 주도하고 있다. 초기에는 진공금속학과 열처리에서 출발하였으며, 환경문제가 부각되면서 VTR 기술을 개발하게 되었다.

배터리를 예로 들면 배터리관계규정이 1998년 4월보다 강화된 가운데, 배터리 투기와 제조업자의 책임부여에 대한 조항이 일부 개정되었다.

배터리의 재활용은 유용금속을 회수함에 있어서 여러 가지 방법을 적용하여 회수율과 품질향상을 도모하고 있고, 특히 VTR법은 효과적인 방법으로 입증되었다.

#### (3) 일본

일본은 공업의 선진화에 따른 신기술개발이 가속화되고 특히 환경문제가 세계 각국에서 당면과제로 등장함에 따라 산업계를 중심으로 연구가 활발하게 추진되고 있다.

금속가공과 식품 및 전자재료의 처리문제는 이미 오래전부터 진공가열 식 공법을 이용하였고, 근래에 이르러서는 진공조건의 특성을 적용하여, 무산소에 의한 산화방지 및 배출가스를 억제한 기술이 잇달아 발표되었다.

특히 VTR법의 산과역을 맡은 독일의 ALD Vacuum Technologies AG와 공동으로 연구를 추진함과 동시에 연구발표회를 수차례 열기도 하였다.

2001년부터 시행에 들어간 가전 리사이클링법으로 전기제품 폐기물에 대한 제조업자 책임제가 폐기물처리에 더욱 관심이 높아진 환경에서, 가전제품 생산업체인 토시바(東芝)사는 전기제품 중 처리가 곤란한 회로기판의 VTR처리 기술을 개발하여, 땀납의 납만을 기화하여 분리할 수 있게 되었다.

일본은 또한 공장에서 배출되는 산업폐수를 진공 열처리하는 수처리기를 새로 개발하여 시험운전을 마쳤는데 만족스러운 결과를 얻은 것으로 보고 되었다. 이 장치는 수분을 증발하여 수질오염물을 밖으로 내보내지 않는 구조로 되어 있고, 별도로 배출한 처리수를 재활용할 수 있는 장점을 갖고 있다. 이 것은 주로 염색폐수나 식품업체 등이 주로 이용될 것으로 보인다.

## 5. 결 론

폐기물처리의 안전성을 높이기 위한 기술로 등장한 본 VTR법은 본 보고서에서 그 원리와 개발과정을 중심으로 소개하였다.

본 기술의 이용 상의 전반적인 효용성과 장래전망 등은 다음과 같이 요약할 수 있다.

(1) 기술과 생활수준의 향상으로 폐기물이 증가일로에 있으나, 대부분 조각이나 매립에 의존하여 환경에 영향을 미치므로 처리가 부진한 상태이나, 본 기술의 개발로 활력을 얻게 되었다.

(2) 진공과 저온조건에서 처리하므로 폐수 와 유해가스가 감소되어, 폐기물처리에 문제가 되는 다이옥신의 발생을 크게 억제 할 수 있다.

(3) 폐전지를 처리할 때 파쇄작업이 불필요하고, 금속은 진공에서 회수하므로 산화되는 일이 없이 순수한 금속을 회수하게 된다. 따라서 환원 등의 공정이 불필요하게 되어 리사이클링이 용이하게 된다.

(4) 폐기물 리사이클링의 걸림돌이 되고 있는 회수자원의 품질이 미흡한 관계로 재활용을 기피하는 일이 많으나, 본 기술은 이러한 우려를 불식하게 될 것으로 기대된다.

(5) 유기물, 무기물에 관계없이 모든 물질의 증발온도는 압력감소 (감압에 요하는 다소의 에너지소비가 부담이 되지)만으로 저하하므로 상압에 비해서 저온 즉 적은 에너지로 여러 가지 성분을 분리 회수가 가능하다.

## 참고문헌

1. Hiroshi Ohbayashi, Masaaki Hosomi, Hiromi Kanbe, and Albrecht Melber, 2002: *Removal of polychlorinated*

*biphenyls from capacitors and pressure-sensitive paper by vacuum thermal recycling*, Waste Management, 22, pp. 91-98.

2. Albrecht Melber and Johannes Maurer, *Vacuum Thermal Recycling of Lubricants, Metals and Batteries*, Materials World, pp.581-582, oct. 1996

3. Umwelt Bundes Amt, *Battery Recycling*, 1998.

4. Kasper K.P. and Melber A., 1996: *Vacuum Thermal Recycling to Protect Environment*, The 3rd int. symp. East Asian Res. Recy. Tech. Nov. 21-24, Taipei.

5. 大林宏至, 高橋康之, 細見正明, 2002: 眞空加熱法による PCB 含有汚泥からの PCB 分離, 化學工學論文集(JPN) 28(3), pp. 363-367.

6. 豊田哲夫, 2000: アルミドrossによる電氣爐ダストのリサイクル技術, 資源處理技術(JPN), 47(2), pp. 88-94.

7. 大林宏至, 1998: VTR=眞空加熱リサイクリング, 資源處理技術(JPN), 45(4), pp. 282-284.

8. 親里直彦, 前澤幸繁, 2000: 眞空加熱法による回路基板のリサイクル技術, "東芝レビュー", 55(2), pp. 56-59.

9. 大林宏至, 1998: VTR(眞空加熱リサイクリング) による電子機器のリサイクリング, 化學工學(JPN), 62(6), pp. 311-313.

10. 田中瑞人, 1998: 最近の熱處理技術/各種熱處理爐の動向/眞空熱處理爐, 特殊鋼(JPN), 47(9), pp. 10-12.

11. 細見正明, 大林宏至, 2001: 眞空加熱分離(VTR)法による二次電池のリサイクル, 安全工學(JPN), 40(6), pp. 420-427.

12. 藏方伸, 2001: 塗料工業における廢溶劑リサイクル技術, JETI(JPN), 49(5), pp. 68-70.

13. 坂井光宏, 1995: 眞空乾燥による汚泥減量化システム, 化學裝置(JPN), pp.74-78, JUL.

14. 大園智哉, 2000: アルミニウム高度リサイクル技術の研究開發, 輕金屬(JPN), 50, pp. 468-474.

## 申 熙 德



- 1966년 인하대학교 자원공학과 공학사
- 1980년 인하대학교 자원공학과 공학 석사
- 1989년 인하대학교 자원공학과 공학 박사
- 현재 한국과학기술정보연구원 전문 연구위원