



수처리 기반 유용 자원 회수 기술: 리뷰

Valuable resource recovery based on the water treatment technologies: a review

정성필^{1,2,*}·조경진^{1,2}·서승범^{3,4}·박석호⁵·윤홍식⁶·민태진⁶·박준우⁷

Seongpil Jeong^{1,2,*}·Kyungjin Cho^{1,2}·Seungbeum Suh^{3,4}·Sukho Park⁵·Hongsik Yoon⁶·
Taijin Min⁶·Joonwoo Park⁷

¹한국과학기술연구원 물자원순환연구단, ²과학기술연합대학원대학교 한국과학기술연구원 스쿨 에너지-환경 융합공학과,
³한국과학기술연구원 시로봇연구소 헬스케어로봇연구단,

⁴과학기술연합대학원대학교 한국과학기술연구원 스쿨 바이오-메디컬 융합공학과

⁵대구경북과학기술원 로봇및기계전자공학과, ⁶한국기계연구원 지속가능환경연구실, ⁷(주)이알

¹Center for Water Cycle Research, Korea Institute of Science and Technology

²Division of Energy & Environment Technology, KIST-school, Korea University of Science and Technology

³Center for Health Care Robot, AI Robot Institute, Korea Institute of Science and Technology

⁴Division of Bio-Medical Science & Technology, KIST-school, Korea University of Science and Technology

⁵Department of Robotics and Mechatronics Engineering, Daegu Gyeongbuk Institute of Science and Technology (DGIST)

⁶Department of Sustainable Environment Research, Korea Institute of Machinery and Materials

⁷ER Co., LTD.

pp. 319-327

pp. 329-337

pp. 339-349

pp. 351-362

pp. 363-375

pp. 377-390

pp. 391-402

pp. 403-411

pp. 413-425

pp. 427-437

Received 17 October 2022, revised 27 October 2022, accepted 31 October 2022.

*Corresponding author: Seongpil Jeong (E-mail: spjeong@kist.re.kr; Fax: 02-958-5839, Tel. 02-958-6444)

- 정성필 (책임연구원) / Seongpil Jeong (Principal Research Scientist)
서울특별시 성북구 화랑로 14길 5, 02792
5, Hwarang-ro 14-gil, Seongbuk-gu, Seoul 02792, Republic of Korea
- 조경진 (선임연구원) / Kyungjin Cho (Senior Research Scientist)
서울특별시 성북구 화랑로 14길 5, 02792
5, Hwarang-ro 14-gil, Seongbuk-gu, Seoul 02792, Republic of Korea
- 서승범 (선임연구원) / Seungbeum Suh (Senior Research Scientist)
서울특별시 성북구 화랑로 14길 5, 02792
5, Hwarang-ro 14-gil, Seongbuk-gu, Seoul 02792, Republic of Korea
- 박석호 (교수) / Sukho Park (Professor)
대구광역시 달성군 현풍읍 테크노중앙대로 333, 42988
333, Techno jungang-daero, Hyeonpung-eup, Dalseong-gun, Daegu 42988, Republic of Korea
- 윤홍식 (선임연구원) / Hongsik Yoon (Senior Researcher)
대전광역시 유성구 가정북로 156, 34103
156, Gajeongbuk-ro, Yuseong-gu, Daejeon 34103, Republic of Korea
- 민태진 (책임연구원) / Taijin Min (Principal Researcher)
대전광역시 유성구 가정북로 156, 34103
156, Gajeongbuk-ro, Yuseong-gu, Daejeon 34103, Republic of Korea
- 박준우 (연구소장/CTO) / Joonwoo Park (Research Director/CTO)
경상남도 김해시 안하로 116, 50852
116, Anha-ro, Gimhae-si, Gyeongsangnam-do 50852, Republic of Korea

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.

ABSTRACT

Due to the rapid growth of electrical vehicle and portable electronics markets, huge amount of the rare earth elements (REEs) and lithium have been required for the manufacturers globally. Moreover, after life time of the battery pass, the waste batteries containing valuable metal resources should be recycled due to competitions between the countries who manufacturing the batteries. Therefore, the REEs and lithium recoveries from the e-waste and wastewaters become issue recently. However, the commercialized technology for the valuable metal recovery is limited. In this study, the uses of the REEs and other valuable metal resources such as lithium, uranium, and gold and there recovering methods according to the different water conditions were investigated and summarized. Moreover, the possible expectations and suggestions for the future application of the valuable resource recovery were conducted as a review.

Key words: Resource recovery, Valuable metals, Rare earth elementals, Lithium, Water treatment

주제어: 자원 회수, 유용 금속, 희토류, 리튬, 수처리

1. 서 론

전 세계적으로 반도체 및 전자제품의 필수 소재인 희토류 및 유가자원에 대한 수요가 급증하고 있다 (Takano et al., 2022, Lee and Chung, 2022). 하지만 해당 자원들은 일부 국가에 한정적으로 존재하고 있는 특징이 있다 (Sun et al., 2017). 특히, 유가 자원을 활용하여 다수의 제품을 생산하고 있는 우리나라의 경우, 타 국가들의 자원 무기화나 수출 제한 등에 대응하기 위하여 원재료 확보의 다각화 및 국내 자원 회수 기술 개발에 큰 관심이 고조되고 있다. 특히, 최근 들어, 전자자동차에 포함되어 있는 리튬 폐배터리로부터 리튬을 회수하는 기술에 대한 상용화 시설이 전 세계적으로 구축되고 있으며, 국내의 다수 기업들도 리튬 회수 기술을 제안 또는 확보하고자 노력하고 있다.

수계 내 존재하는 자원은 물질 자원과 에너지 자원으로 구분되어 질 수 있다. 물질 자원에는 적절한 처리를 통하여 재사용 또는 재활용이 가능한 무기질 및 유기질 유가 자원이 포함되며, 하수재이용의 과정을 거쳐 회수되는 물 자체도 물질 자원의 하나로 포함될 수 있다. 에너지 자원의 경우는 하폐수로부터 발생하는 미생물 슬러지로부터 생산하는 바이오 디젤 등의 유기성 자원 뿐만 아니라 하수열과 같은 폐열도 에너지 자원의 하나로 포함될 수 있다.

수계 내 존재하는 자원에 대한 이해를 돕기 위하여, 전 세계에 존재하는 수자원의 총량을 이해할 필요가 있다. 전 세계 수자원의 96.5%는 해수이며, 1%는 염분 호수 및 지하수, 2.5%는 담수이다 (Shiklomanov, 1993). 또한, 담수에서도 68.6%는 빙하이며, 30.1%는 지하수이고, 1.3%가 지표수로 존재한다. 지표수를 다

시 분류하면 73.1%가 얼음이나 눈의 형태로 존재하고 있으며, 직접 생활용수로 활용가능한 물은 호수(20.1%)나 강(0.46%) 정도로 볼 수 있다. 따라서, 인간이 활용 가능한 호수나 강 만을 자원을 회수하기 위한 수계로 보는 경우, 기술 범위가 매우 한정된다고 볼 수 있다. 따라서, 전통 수자원을 벗어나 비전통 수자원(해수담수화, 하수재이용, 지중저장 등)에 대한 다양한 연구가 지속적으로 수행되고 있다 (Kim et al., 2020; Ma and Jeong, 2021; Nguyen et al., 2022).

또한, 우리나라에서 활용되는 수자원의 대부분은 지표수인 강 또는 호수이며, 지하수와 기타 수자원의 활용율은 타 국가 대비 낮은 실정이다 (Jeong and Park, 2020). 다양한 용도(생활용수, 농업용수, 공업용수, 기타용수 등)로 활용되고 버려지는 하폐수의 경우에, 유용자원을 포함하는 경우가 있으며, 특히, 공장폐수 또는 공정수 내에서 유용자원을 회수하는 경우가 다수 보고되고 있다 (Kumari et al., 2021, Wu et al., 2021; Takano et al., 2022). 특히, 도시 지역에서 발생하는 각종 전자폐기물 등에서 유용자원을 회수하는 분야를 도시광산으로 지칭하고 있는 것이 특징적이라고 할 수 있다. 그 뿐만 아니라 자연적으로 유용 자원이 농축되어 있을 수 있는 대상수인 지열수나 해수 또는 해수 농축수를 대상으로 하는 자원 회수 연구도 다수 수행되고 있다 (Hassas et al., 2022, Lee and Chung, 2022; Shi et al., 2022).

특히, 유용 금속을 이온상으로 수처리 과정을 통하여 회수하기 위해서는 담수화 공정의 적용이 이루어지고 있다 (Lee et al., 2021). 담수화 공정 중에는 분리막 및 전기화학 기반의 기술들이 포함되어 있어, 서로 다른 원리를 기반으로 이온 분리가 가능하며, 대용량



수처리 공정에 적용하기 위하여서는 상용화된 역삼투 공정을 활용하는 경우가 가장 많다. 또한, 세일가스와 해수 농축수와 같이 기존 담수화 공정의 적용이 어려운 폐수를 대상으로 적용되는 수처리 예시들도 있다 (Jang et al., 2016; Kim et al., 2019). 아울러, 담수화 기술과 신재생에너지를 연계하여 비용을 줄이고, 에너지 인프라가 부족한 지역에도 적용성을 확보하는 경우도 있다 (Yang et al., 2020; Nguyen et al., 2021; Jeong et al., 2022).

따라서, 이 연구에서는 산업 폐수를 포함하는 전 지구에 존재하는 다양한 수자원에서 유용 자원 회수를 연구 대상으로 하여, 각 수자원에 적용되는 최근 자원 회수 기술을 정리 요약하고, 향후 기술 발전 방향을 논의하고자 한다. 또한, 이번 연구에서는 유용자원 중 에너지 자원을 제외한 물질 자원을 중심으로 작성하고자 하며, 보다 상세하게는 유가 금속 기반의 자원에 대한 연구를 수행하고자 한다.

2. 연구방법

2.1 연구대상 정의

앞서 언급한 바와 같이, 이 연구에서 다루는 관련

분야를 Fig. 2에 정리하여 나타내었다. 전체 자원 회수 분야를 우선 물질 자원 분야와 에너지 자원 분야로 구분하였다. 이것은 자원 공학 분야에서 물질 자원과 에너지 자원으로 구분하는 것을 응용하였다. 물질 자원 분야와 에너지 자원 분야에서 회수될 수 있는 물질과 에너지에 대하여 다시 수처리 분야에서 얻어질 수 있는 것들과 폐기물 처리 분야에서 얻어질 수 있는 것으로 구분하였다. 폐기물 분야 중 폐액이 발생하여 폐수 처리나 공정수 처리로 볼 수 있는 부분은 수 처리에도 포함되는 영역으로 판단하였다. 즉 폐기물을 용액 상이 아닌 상태에서 물리적으로 선별 또는 파쇄/분쇄하는 방식은 이 연구에서 포함하지 않았다.

물질 자원 중 대표적인 3개의 분야를 Fig. 1에 표시해 보았다. 하수재이용과 같이 물을 회수 하는 영역도 있으며, 도시 광산과 같이 유용 금속 소재(희토류, 리튬, 우라늄, 금 등)를 회수하는 영역, 하폐수 등의 처리 과정에서 발생하는 유기성 폐기물로부터 유무기 원소(질소, 인, 탄소)를 회수하는 영역으로 구분하여 보았다. 에너지 자원의 경우에는 유기성 폐기물 중 에너지를 발생할 수 있는 영역(메탄 가스, 바이오 디젤 등)과 외부의 에너지를 회수하여 활용하는 영역(신재생에너지(태양에너지(태양광, 태양열), 풍력, 파력), 폐열), 에너지를 생산하는 영역(압력지연삼투 공정, 역전

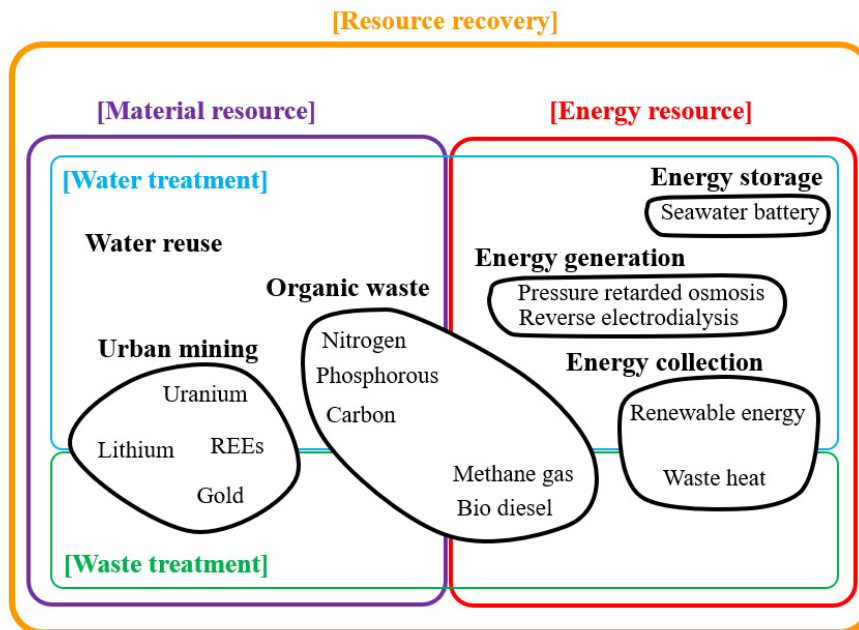


Fig. 1. Conceptual definition of the resource recovery for the material and energy resources related to the water treatment and waste treatment and their detailed research targets.

기투석 공정), 에너지를 저장하는 영역(해수 전지)등으로 구분하여 보았다.

이번 연구에서는 수자원 및 폐기물 처리 공정 폐수에 포함되어 있는 유가 금속 회수로 한정하여 연구를 수행하고자 한다. 특히, 유가 금속 중에서 희토류와 기타 금속류로 구분하여 논문을 작성하고자 하며, 기타 금속류에는 리튬, 우라늄, 금을 포함하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 희토류 관련 수자원 및 회수 기술

3.1.1 희토류의 정의, 사용처 및 부존량

희토류 원소는 란타계 원소 15개(란타넘(La), 세륨

(Ce), 프라세오디뮴(Pr), 네오디뮴(Nd), 프로메튬(Pm), 사마륨(Sm), 유로퓸(Eu), 가돌리늄(Gd), 터븀(Tb), 디스프로슘(Dy), 홀뮴(Ho), 어븀(Er), 톨륨(Tm), 이터븀(Yb), 루테튬(Lu)와 스칸듐(Sc), 이트륨(Y)로 구성되어 있다. 각 원소별 사용 예시를 자료를 찾아 아래 Table 1에 정리하였다 (Gray, 2009; Sciencedirect, 2022).

Table 1에 표기한 바와 같이, 희토류 금속의 경우 고속 충전 배터리(La), 형광/인광/광원/빛흡수/레이저 등 광학소재(La, Pr, Nd, Pm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Sc, Y), 연마제(Ce), 부식돌(La, Ce), 촉매(Ce, Pr, Eu), 영구자석/자기변형 소재(Pr, Nd, Sm, Tb, Dy, Ho), 매염제(Pr), 연료전지(Pr), 의료용 치료제/검진/수술용 레이저(Nd, Sm, Gd, Ho, Tm, Yb, Lu, Y), 세라믹 소재(Nd, Sm, Ho, Er), 초전도체(Gd, Yb, Y), 음향기기

Table 1. Lists of the rare earth elementals (REE), their densities, and applications

Element (symbol, atomic No.)	Density (g/cm ³)	Applications
Lanthanum (La, 57)	6.146	Lanturn, flint, fast charging battery (lithium lanthanum titanate (LLTO))
Cerium (Ce, 58)	6.689	polishing powder, flint, catalytic converter (CeO ₂) in automobile
Praseodymium (Pr, 59)	6.640	Light absorbing material, laser (Pr doped fluorozirconate fiber), permanent magnets, catalyst for petrochemical industry, mordant (PrCl ₃) for dyeing, intermediate-temperatre solid oxide fuel cell
Neodymium (Nd, 60)	7.010	Permanent magnets (NdFeB), lasers for surgery (Nd doped yttrium aluminium garnet (YAG)), ceramic nanomaterials (Nd ₂ Zr ₂ O ₇)
Promethium (Pm, 61)	7.264	luminescence material, plasma display panel, lasers
Samarium (Sm, 62)	7.353	Permanent magnets (SmCo ₅), ceramin materials, drug for bone (cancer) pain relief (Sm 153 lexidronam)
Europium (Eu, 63)	5.244	Red light emitter for CRT, luminescent thermosensor, photocatalyst (EuBiPO ₄)
Gadolinium (Gd, 64)	7.901	Contrast media of MRI, ceramic materials, superconducting perovskite (GdBa ₂ Ca ₃ Cu ₄ O _{10.5}), photoluminescence material (GdVO ₄)
Terbium (Tb, 65)	8.219	Permanent magnets, fluorescent lamp, magnetostritive sensor, speaker
Dysprosium (Dy, 66)	8.551	Permanent magnets, fluorescent lamp, mid-IR fiber lasers, magnetostritive sensor
Holmium (Ho, 67)	8.795	Permanent magnets, lasers for surgery, ceramic materials, humidity sensor (Polyaniline/Ho ₂ O ₃)
Erbium (Er, 68)	9.066	Ceramic materials, Er-doped semiconductor, Er-doped waveguide amplifiers (Er/Yb:GeO ₂ -PbO), mid-IR fluoride glass fiber lasers, solar cell, luminescence material
Thulium (Tm, 69)	9.321	Drug for benign prostatic hyperplasia, lasers for surgery
Ytterbium (Yb, 70)	6.570	Yb-doped laser, brachytherapy (Yb 169), fulleride superconductors
Lutetium (Lu, 71)	9.841	Oscintillator material for PET system
Scandium (Sc, 21)	2.985	Steel alloy, light, chromium-doped yttrium-scandium-gallium-garnet lasers (Cr-doped YSGG)
Yttrium (Y, 39)	4.472	Lasers for surgery (Nd doped yttrium aluminium garnet (YAG)), superconductors, nuclear medicine (yttrium-86 for diagnostics and yttrium-90 for therapy)



(Tb), 습도계(Ho), 반도체(Er), 태양전지(Er) 및 합금강(Sc) 등에 활용되고 있다.

희토류의 부존량은 전 세계 기준으로 115 MT (MT=106 Ton) 정도 인 것으로 추정되고 있으며, 중국(44 MT), 베트남(22 MT), 브라질(21 MT), 러시아(12 MT), 인도(6.9 MT), 호주(4.1 MT) 등의 순으로 매장되어 있다(USGS, 2020). Table 1에 정리된 바와 같이, 전 기자동차/소형 가전용 배터리, 의료 소재, 광학 소재 및 세라믹 소재에 다양하게 사용되고 있기 때문에, 최근 전 세계적으로 확보 경쟁이 치열하게 발생하고 있다. La과 Ce의 경우, 희토류 중 부존량이 Pb의 2-3배 많을 정도로 흔한 원소이나, 자원화 과정에서 기술적 어려움과 환경 문제가 발생하기 때문에 중국이 전 세계 시장을 주도하고 있다.

3.1.2 회수 가능 수자원 및 회수 기술

Table 1에 나타난 바와 같이, 희토류 금속의 경우 전자제품, 의료 및 산업 공정 등에 활용되고 있다. 따라서, e-waste 형태로 취합되거나 (Wang et al., 2022a), 산업 폐수 (Kim et al., 2022) 및 병원 폐수 (Lerat-Hardy et al., 2019) 내에 포함되어 수계로 유출될 수 있다. 대서양에 존재하는 희토류 농도를 분석해 본 논문에서 Nd(20-90 pmol/kg), Dy(5-19 pmol/kg), Yb(4-10 pmol/kg)의 경우 모두 깊은 바다에서 농도가 상대적으로 증가하는 것으로 나타났다 (Crocket et al., 2018). 이는 Table 1에 나온 것처럼 대부분의 희토류가 밀도 6 이상의 중금속이기 때문인 것으로 사료된다. 또한, 터키 지역의 경우, 희토류가 포함된 지층을 따라 흐르는

지열수에서 희토류가 발견된 사례도 있었다 (Temizel et al., 2020).

회수 기술에 대한 사례를 폐배터리 (Takano et al., 2022), 폐영구자석(NdFeB magnet) (Kumari et al., 2021), 폐연마제 (Wu et al., 2021), 산성광산배수 슬러지 (Hassas et al., 2022) 분야에서 조사하여 회수 방법과 회수율을 Table 2에 나타내었다.

Takano et al. (2022)의 연구에 의하면, 폐배터리 양극재 파우더에서 황산 처리 이후에 Na₂SO₄ 처리를 하여 대부분의 La과 Ce를 회수할 수 있음을 확인할 수 있었다. Kumari et al. (2021)의 연구에 의하면, 네오디뮴 폐영구자석을 분쇄/용출/침전/소성 과정을 거쳐서 Nd, Pr, Dy를 회수할 수 있었다. Wu et al. (2021)의 연구에 의하면, 폐연마제에서 물리적/화학적 연계 처리를 통하여 최종적으로 La₂O₃/CeO₂ 형태의 화합물을 회수할 수 있음을 제시한 바 있었다. 마지막으로, Hassas et al. (2021)의 연구에서 산성광산배수 처리 후 슬러지에 포함된 희유금속을 pH 조건 변경 및 Na₂CO₃ 처리 등을 통하여 회수할 수 있음을 확인할 수 있었다.

앞의 사례 연구들을 보았을 때, 희토류 회수 과정에서 산을 이용한 용출 후 침전을 통해 회수하는 예시들이 제안된 것을 알 수 있었다. 흡착, 분리막 및 전기화학 기법과 같은 수처리 기술을 통하여 회수가 가능함을 확인하는 기초 연구가 필요할 것으로 사료된다.

3.2 기타 금속 관련 수자원 및 회수 기술

3.2.1 리튬, 우라늄, 금의 사용처

Table 2. Lists of the Rare Earth Elements, their recovery process, and the recovery

Sources of Rare Earth Elements (REEs)	Process	Collected REEs (recovery, %)	References
Battery powder	Leaching – REE recovery – Ni/Co recovery	Y (54), La (99), Ce (99)	Takano et al., 2022
Spent NdFeB magnet	Demagnetization – crushing and grinding – chlorine roasting – water leaching – solid/liquid separation – precipitation - calcination	Nd (99.2), Pr (99.2), Dy (99.2)	Kumari et al., 2021
Rare-earth polishing powder waste	Physical separation – leaching – solvent extraction/precipitation	La (40-99.57), Ce (25-97)	Wu et al., 2021
Acid mine drainage sludge	Oxidation – precipitation – pH control - precipitation	Y, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Sc, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu (99 for all)	Hassas et al., 2022

Table 3. Lists of the valuable materials (Li, U, Au), their densities, and applications

Element (symbol, Atomic No.)	Density (g/cm ³)	Applications
Lithium (Li, 3)	0.535	Electrochemical cell, anti-expansion of concretes, supercapacitor, hydrogen storage materials, batteries (Li-air and Li-ion)
Uranium (U, 92)	19.05	Nuclear reaction
Gold (Au, 79)	19.30	Circuit boards, coating, drug for Rheumatoid arthritis

회수 가능한 기타 금속의 예시로서, 최근 전기자동차 및 소형 전자 제품에 필수적으로 사용되는 리튬(Li)과 에너지 자원인 우라늄(U), 유가 자원인 산업 활용도도 높은 금(Au)에 대한 조사를 수행하여 Table 3에 정리하였다.

Li의 경우 밀도가 0.53으로 경금속에 해당한다. 광산 및 염호에서 주로 채취되는 Li의 경우, 전기자동차 및 소형 가전에 포함되는 고성능 배터리 뿐만 아니라, 콘크리트의 팽창 제어, 수소 저장, 슈퍼커패시터, 유리 및 세라믹 제품, 윤활제, 건조제, 의약품, 합금류, 고분자 제품 등에 사용되고 있다 (Sun et al., 2017). 최근 들어, 전기자동차 및 소형 가전에 포함되는 리튬 이온 배터리 수요가 급증함에 따라, 전 세계 리튬 가격도 급등하고 있으며, 향후 페리튬이온 배터리도 급증할 것으로 예상되고 있다. 국내 리튬 공급의 안정을 위하여, 폐배터리로부터의 리튬 회수 기술 개발이 시급하게 필요한 것으로 사료된다.

U과 Au의 경우 밀도가 19 이상으로 매우 크며, 금은 실생활 외에도 산업적으로도 약 10% 정도가 사용되고 있다. U의 경우는 전 세계 해수에 약 4,000,000,000 ton 정도가 존재하는 것으로 알려져 있다 (ACS meeting news, 2012). 2011년의 경우 전 세계 U 생산량이 50,000 ton 정도 인 것을 고려하면, 해수로부터 U을 회수하는 경제적인 방법이 개발되는 경우, 안정적인 에너지 생산용 광물을 확보할 수 있을 것으로 판단된다. Au의 경우도 산업적 목적으로 활용되는 사용량에 대하여 지속적으로 재활용/재이용 할 수 있는 방안을 확보할 필요가 있다.

3.2.2 회수 가능 수자원 및 회수 기술

폐배터리에서 Li을 회수하는 일반적인 공정은 다음과 같다. 폐배터리의 분리/선별 이후, 파쇄 과정에서의 폭발을 방지하기 위하여 방전과정을 거친다. 그 이후 파쇄/분쇄 과정을 거쳐 케이스 등으로 사용되는 금속

스크랩, 배터리 내 분리막으로 사용되는 플라스틱/비닐류, 그리고 분쇄된 양극재 소재인 black powder로 구분이 된다. Black powder에 Li이 포함되어 있으며, Li 이외에도 Ni, Co, Mn 등의 유가 자원이 포함되어 있다 (Takano et al., 2022). 일반적으로 Ni, Co, Mn의 경우는 습식 제련 과정을 통하여 대부분 회수가 가능하지만, Li의 경우는 최종 용액에 남게 된다. 폐배터리 뿐만 아니라 지열수 또는 해수/염호 농축수에서도 Li 회수가 가능하다 (Sun et al., 2017). 따라서, 폐배터리 최종 용액 또는 지열수 또는 해수/염호 농축수에서 Li을 회수하기 위한 기술들을 아래 Table 4에 정리하였다.

Table 4에 나타난 것처럼 Li 회수 기술에는 침전법, 흡착법, 전기화학법, 용매추출법 및 분리막법이 있다. 실질적으로 모든 기법의 최종 과정에는 침전과정이 추가되는 특징이 있으며, Li 이외에 포함되어 있는 물질의 종류 및 농도에 따라 서로 다른 침전제가 사용된다. 현재 상용화된 침전법은 인산염을 이용하는 방법으로, 대부분의 리튬을 회수할 수 있으나 인산염과 결합된 형태의 리튬의 경우 직접 리튬이온 배터리의 양극재로 사용할 수 없어 가격이 낮은 특징이 있다. 그에 비해, 흡착법(purity: 99%)과 전기화학법(purity: > 98%)의 경우, Li 이온만을 선택적으로 회수할 수 있기 때문에, 리튬이온 배터리의 양극재로 사용할 수 있는 형태의 고순도 Li 형태로 회수가 가능한 장점이 있다 (Khalil et al., 2022; Martin et al., 2017). 하지만, 고순도 Li을 얻는 대신에 상대적으로 회수율이 낮으며, 산 또는 전기 사용이 필요한 특징이 있다. 용매추출법의 경우, Li 회수율(87.7%)과 농축율(separation factor of Li/Na: 3-10.6)이 모두 높은 장점이 있으나, 회수 과정에서 용액의 pH가 산성화 되는 특징이 있다 (Lee and Chung, 2022). 마지막으로 분리막법의 경우, 작은 공간에서 농축율(separation factor of Li/Mg: 2.6-10.4)을 높일 수 있는 장점이 있으나, 막오염에 대한 대응과 운영 비용이 높은 특징이 있다 (Li et al., 2019). 현재, 대



Table 4. Technologies for lithium recovery from the waste lithium-ion batteries (LIBs), geothermal fluid, and brine (seawater or salt-lake)

Classification	Methods	Advantage	Limitation	Commercialization level
Precipitation (LIBs)	Addition of PO ₄ ³⁻	High recovery	Low grade Li products* (LiPO ₄ , NaPO ₄ , NiPO ₄)	Commercialized
Adsorption (LIBs)	Use of adsorbent (LiMnO ₄)	High grade (99%) Li products** (LiCl, LiOH, Li ₂ CO ₃)	Low recovery Use of acid for Li detachment	R&D level (Khalil et al., 2022)
Electrochemical method (LIBs)	electrodialysis (ED) and capacitive deionization (CDI)	High grade (> 98%) Li products** (LiCl, LiOH, Li ₂ CO ₃)	Low recovery Electrical energy required	R&D level (Martin et al., 2017)
Solvent extraction (geothermal fluid)	D2EHPA (di-(2-ethylhexyl)phosphoric acid) for divalent cations and TBP (tributyl phosphate) for synergetic reagent / Na ₂ CO ₃ for precipitation	High recovery (87.7%) Separation factor (Li ⁺ /Na ⁺): 3-10.6	Low pH	R&D level (Lee and Chung, 2022)
Membrane filtration (brine (seawater or salt-lake) or geothermal fluid)	nanofiltration membrane (NF)	Low footprint Separation factor (Li ⁺ /Mg ²⁺): 2.6-10.4	Membrane fouling High investment and operating costs	R&D level (Li et al., 2019)

*LiPO₄ cannot be directly recycled as cathode in the lithium-ion battery.
**LiCl, LiOH, and Li₂CO₃ can be directly recycled as cathode in the lithium-ion battery.

Table 5. Technologies for uranium (U) and gold (Au) recovery

Sources of U or Au recovery	Methods	Recovery	Reference
Brine from desalination plant for U recovery	Adsorbent (PAN-AO Adsorbent)	-	Altay et al., 2022
Seawater for U recovery	Adsorbent (HA-PAO NFMs)	99.2%	Shi et al., 2022
Wastewater for Au recovery	Adsorbent (amine-rich polymeric capsule type)	99%	Jung et al., 2022
Gold mine tailings for Au recovery	Leaching	-	Cairncross and Tadie, 2022
Cyanide tailings leaching solution for Au recovery	Electroreduction recovery by using bioelectrochemical system	100%	Wang et al., 2022b

용량 Li 회수를 주 목적으로 하여, 침전법만 상용화되어 있고, 타 기술들은 상용화 진행 중인 상태에 있어, 기술 선점을 위한 기술 개발 경쟁이 치열한 것으로 판단된다.

또한, U과 Au 회수에 대한 사례도 조사하였다 (Table 5). 우선, U을 해수 및 U으로 오염된 폐수 조건에서 회수하기 위하여 poly(amidoxime) nanofiber 분리막을 개발한 사례가 있었다 (Shi et al., 2022). 이 논문에서 U을 추가 투입한 해수 조건에서 약 409 mg-U/g-Ads의 흡착량을 달성할 수 있었으며, 저자들은 높은 흡착량의 이유로 효율적인 리간드 구조체와 공극

률이 높은 nanofiber 구조체로 인한 해수 침투율 증가 때문인 것으로 설명하였다. 또한, 해수 농축수를 이용하여 U을 회수하는 흡착제 기반 기술도 제안된 바 있다 (Altay et al., 2022). 이 연구에서는 전과정 평가를 적용하여 서로 다른 두 개의 시나리오로 흡착제를 적용하였을 때의 다양한 환경 영향을 최초로 비교하였으며, 해수로부터 U을 회수하는 공정의 경제성 확보를 위해서는 적절한 흡착제의 개발이 필요함을 피력하였다.

Au의 회수를 위하여, 캡슐형 흡착제를 적용한 사례가 있었다 (Jung et al., 2022). 저자들은 Amine-rich

polymeric capsule 방식의 흡착제를 적용하여 99%의 Au를 회수할 수 있었으며, 10회의 재사용이 가능함을 밝혔다. Au의 회수 연구에서는 e-waste 뿐만 아니라, 순도가 낮은 금 광산 광미도 사용되고 있었으며 (Cairncross and Tadie, 2022), 미생물 전기화학 시스템을 이용하여 전해환원 기작을 통하여 Au를 회수하는 기술도 제안되고 있었다 (Wang et al., 2022b).

4. 결 론

이 연구에서는 최근 사용량이 급격히 증가하고 있는 전기자동차, 소형 배터리, 전자기기, 발전 등에 사용될 수 있는 유가 금속을 폐기물 처리 과정에서 발생하는 폐액이나 수계에서 회수하는 기술에 대하여 연구하였다. 희토류, 리튬, 우라늄, 금에 대하여 전통적인 회수방법으로부터 폴리머 기반 또는 전기화학의 기술들이 다양하게 적용되고 있었다. 희토류 회수 기술 분야의 경우 신규 기술군이 적용된 연구가 적어, 새로운 기술의 적용이 유리할 것으로 판단되며, 리튬, 우라늄, 금 회수에 대해서 사례 중심으로 최신 연구들을 정리 및 제시 하였다. 앞으로 전 세계에 필수적인 물질 자원에 대한 확보 경쟁이 치열하게 벌어질 것으로 판단되어, 앞서 언급된 기술군에 대한 국산화 및 원천 기술 개발이 시급하게 이루어져야 할 것으로 사료된다.

사 사

본 연구는 국가과학기술연구원 융합클러스터 사업 (CCL21051-100)과 한국과학기술연구원(2E31932)의 지원으로 수행되었습니다.

References

- ACS meeting news. (2012). <https://cen.acs.org/articles/90/i36/Extracting-Uranium-Seawater.html>(October 27, 2022).
- Altay, M.B., Kalıncıoğlu, C. and Kurt, Z. (2022). Comparative life cycle assessment of uranium recovery from brine, *Resour. Conserv. Recycl.*, 181, 106237.
- Cairncross, K.H. and Tadie, M. (2022). Life cycle assessment as a design consideration for process development for value recovery from gold mine tailings, *Miner. Eng.*, 183, 107588.
- Crocket, K.C., Hill, E., Abell, R.E., Johnson, C., Gary, S.F., Brand, T. and Hathorne, E.C. (2018). Rare earth element distribution in the NE Atlantic: Evidence for benthic sources, longevity of the seawater signal, and Biogeochem. *Cycl.*, *Front. Mar. Sci.*, 5, 147.
- Gray, T. (2009). *The elements*, Black dog & Leventhal Publishers, Inc., New York, USA
- Hassas, B.V., Shekarian, Y., Rezaee, M. and Pisupati, S.V. (2022). Selective recovery of high-grade rare earth, Al, and Co-Mn from acid mine drainage treatment sludge material, *Miner. Eng.*, 187, 10781.
- Jang, E., Jeong, S. and Chung, E. (2016). Application of three different water treatment technologies to shale gas produced water, *Geosystem Eng.*, 19, 1-7.
- Jeong, S., Kim, H.W., Cho, K., Yang, D., Kim S.R. and Park, S.H. (2022). Installation of the brackish water reverse osmosis system coupled with solar power for drinking water production in Ben Tre, Vietnam considering water usage and cost, *J. Approp. Technol.*, 8(2), 75-84.
- Jeong, S. and Park, J. (2020). Evaluating urban water management using a water metabolism framework: a comparative analysis of three regions in Korea, *Resour. Conserv. Recycl.*, 155, 104597.
- Jung, Y., Do, T., Choi, U.S., Jung, K.W. and Choi, J.W. (2022). Cage-like amine-rich polymeric capsule with internal 3D center-radial channels for efficient and selective gold recovery, *Chem. Eng. J.*, 438, 135618.
- Khalil, A., Mohammed, S., Hashaikeh, R. and Hilal, N. (2022). Lithium recovery from brine: Recent developments and challenges, *Desalination*, 528, 115611.
- Kim, H.W., Yun, T., Kang, P.K., Hong, S., Jeong, S. and Lee, S. (2019). Evaluation of a real-time visualization system for scaling detection during DCMD, and its correlation with wetting, *Desalination*, 454, 59-70.
- Kim, H.W., Yun, T., Kang, P.K., Hong, S., Lee, S. and Jeong, S. (2020). Retardation of wetting for membrane distillation by adjusting major components of seawater, *Water Res.*, 175, 115677.
- Kim, J.Y., Kim, K.Y., Kim, S.M. and Choi, Y.E. (2022). Use of rare earth element (REE)-contaminated acidic water as *Euglena gracilis* growth stimulator: A strategy for bioremediation and simultaneous increase in biodiesel productivity, *Chem. Eng. J.*, 445, 136814.
- Kumari, A., Raj, R., Randhawa, N.S. and Sahu, S.K. (2021). Energy efficient process for recovery of rare earths from spent NdFeB magnet by chlorination roasting and water



- leaching, *Hydrometallurgy*, 201, 105581.
- Lee, G., Kim, H.W., Boo, C., Beak, Y., Kwak, R., Kim, C. and Jeong, S. (2021). Bibliometric analysis of twenty-year research trend in desalination technologies during 2000-2020, *J. Korean Soc. Water Wastewater*, 35, 39-52.
- Lee, J. and Chung, E. (2022). Lithium recovery from a simulated geothermal fluid by a combined selective precipitation and solvent extraction method, *Geothermics*, 102, 102388.
- Lerat-Hardy, A., Coynel, A., Dutruch, L., Pereto, C., Bossy, C., Gil-Diaz, T., Capdeville, M.J., Blanc, G. and Schafer, J. (2019). Rare Earth Element fluxes over 15 years into a major European Estuary (Garonne-Gironde, SW France): Hospital effluents as a source of increasing gadolinium anomalies, *Sci. Total Environ.*, 656, 409-420.
- Li, X., Mo, Y., Qing, W., Senlin Shao, S., Tang, C.Y. and Li, J. (2019). Membrane-based technologies for lithium recovery from water lithium resources: A review, *J. Membr. Sci.*, 591, 117317.
- Ma, J.H. and Jeong, S. (2021). Recent (2008-2019) trend and expectations in future of the water reuse capacity based on the statistics of sewerage in Republic of Korea, *J. Korean Soc. Water Wastewater*, 35, 477-487.
- Martin, G., Patzold, C. and Bertau, M. (2017). Integrated process for lithium recovery from zinnwaldite, *Int. J. Miner. Process.*, 160 8-15.
- Nguyen, H.T., Cho, K., Jang, A. and Jeong, S. (2021). Cost analysis and scheduling of the desalination vessel using reverse osmosis technology, *Membr. Water Treat.*, 12(4), 177-185.
- Nguyen, H.T., Adil, S., Cho, K., Jeong, S. and Kim, E.J. (2022). Improvement of carbamazepine removal through biodegradation coupled with peroxymonosulfate-based Fenton oxidation, *J. Environ. Chem. Eng.*, 10(4), 108150. <https://www.sciencedirect.com/topics/materials-science/>(October 27, 2022)
- Shi, S., Wu, R., Meng, S., Xiao, G., Ma, C., Yang, G. and Wang, N. (2022). High-strength and anti-biofouling nanofiber membranes for enhanced uranium recovery from seawater and wastewater, *J. Hazard. Mater.*, 436, 128983.
- Shiklomanov, I. (1993). *World Fresh Water Resources in Water in Crisis: A Guide to the World's Fresh Water Resources*.
- Sun, X., Hao, H. Zhao, F. and Liu, Z. (2017). Tracing global lithium flow: A trade-linked material flow analysis, *Resour. Conserv. Recycl.*, 124, 50-61.
- Takano, M., Asano, S. and Goto, M. (2022). Recovery of nickel, cobalt and rare-earth elements from spent nickel-metal-hydride battery: Laboratory tests and pilot trials, *Hydrometallurgy*, 209, 105826.
- Temizel, E.H., Gultekin, F. and Ersoy, A.F. (2020). Major, trace, and rare earth element geochemistry of the Ayder and Ikizdere (Rize, NE Turkey) geothermal waters: Constraints for water-rock interaction, *Geothermics*, 86, 101810.
- USGS (2020). *Mineral commodity summaries*, Rare earths (October 27, 2022).
- Wang, S., Xiong, Z., Wang, L., Yang, X., Yan, X., Li, Y., Zhang, C. and Liang, T. (2022a). Potential hot spots contaminated with exogenous, rare earth elements originating from e-waste dismantling and recycling, *Environ. Pollut.*, 309, 119717.
- Wang, H., Gao, C., Li, X., Liu, C., Yu, T., Li, Y., Liu, L. and Wang, H. (2022b). Electroreduction recovery of gold, platinum and palladium and electrooxidation removal of cyanide using a bioelectrochemical system, *Bioresour. Technol. Reports*, 18, 101007.
- Wu, Y., Song, M., Zhang, Q. and Wang, W. (2021). Review of rare-earths recovery from polishing powder waste, *Resour. Conserv. Recycl.*, 171, 105660.
- Yang, H., Koo, J., Hwang, T. and Jeong, S. (2020). Cost analysis of water supply and development of desalination vessel as a drought response, *J. Korean Soc. Water Wastewater*, 34(1), 53-60.