



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2024년12월19일
(11) 등록번호 10-2744668
(24) 등록일자 2024년12월16일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B02C 23/18 (2006.01) B02C 18/14 (2006.01)
B02C 23/04 (2006.01) H01M 10/54 (2006.01)
(52) CPC특허분류
B02C 23/18 (2013.01)
B02C 18/14 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2023-0152703
(22) 출원일자 2023년11월07일
심사청구일자 2023년11월07일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020220135249 A*
KR1020230079484 A*
KR102414319 B1*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
태형물산 주식회사
경기도 포천시 창수면 금화봉길 185-43
(72) 발명자
김태균
서울특별시 송파구 위례광장로 185, 102동 1004호(장지동, 위례신도시 송파푸르지오)
하민철
경기도 화성시 향남읍 상신하길로 355번길 19-3, 203호
(74) 대리인
유병선

전체 청구항 수 : 총 7 항

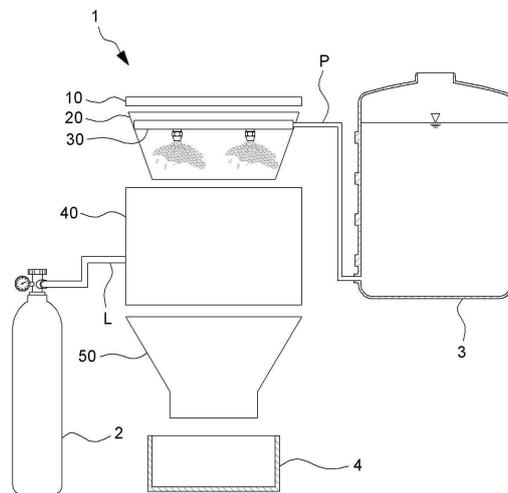
심사관 : 김소희

(54) 발명의 명칭 소형 폐 전기·전자제품에 함유된 불산을 제거하면서 파쇄하는 파쇄방법

(57) 요약

본 발명은 소형 폐 전기·전자제품에 함유된 불산을 제거하면서 파쇄하는 파쇄방법에 관한 것이다. 본 발명의 파쇄방법은, 폐 전기·전자제품에 함유된 불산을 제거하면서 폐 전기·전자제품을 파쇄하는 방법으로서, 파쇄 시 $MgCl_2$, $CaCl_2$, $BaCl_2$ 중 어느 하나의 염을 포함하는 염수를 분사하면서 파쇄하는 것을 포함한다. 본 발명에 따르면, 소형 폐 전기·전자제품을 파쇄시켜 불산이 함유되지 않은 안전한 파쇄산물을 얻을 수 있으며, 소형 폐 전기·전자제품 파쇄공정의 안전성을 높이면서도 폐 전기·전자제품을 해체하고 유용물질을 회수하는 전체 공정의 효율을 크게 높일 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류
B02C 23/04 (2013.01)
H01M 10/54 (2023.01)
Y02W 30/84 (2020.08)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1485018831
과제번호	2022003500004
부처명	환경부
과제관리(전문)기관명	한국환경산업기술원
연구사업명	미래발생 폐자원의 재활용 촉진 기술개발사업
연구과제명	이차전지 함유 소형 폐 전기·전자제품의 안정적 해체 및 플라스틱-금속물질 최적
선별공정 기술 개발	
기 여 율	1/1
과제수행기관명	태형물산 주식회사
연구기간	2022.04.01 ~ 2024.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

폐 전기·전자제품에 함유된 불산을 제거하면서 폐 전기·전자제품을 파쇄하는 방법으로서,

상기 폐 전기·전자제품은 이차전지, 이차전지가 포함된 충전식 및 비충전식 소형 전기·전자제품 중 어느 하나이며,

파쇄 시 $MgCl_2$, $CaCl_2$, $BaCl_2$ 중 어느 하나의 염을 포함하는 염수를 분사하면서 파쇄하는 것을 포함하며,

상기 염수는, 상기 폐 전기·전자제품에 물을 분사하면서 파쇄한 후 파쇄산물에서 검출되는 불산의 함량으로부터 불산 제거에 필요한 염수의 농도를 계산하는 것을 특징으로 하는, 폐 전기·전자제품의 파쇄방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 염수는 상기 염을 0.5~2 중량%로 포함하며, 0.3~1.9 L/min 으로 분사되는 것을 특징으로 하는, 폐 전기·전자제품의 파쇄방법.

청구항 3

삭제

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 파쇄는, 화재 및 폭발의 위험을 제어하는 조건에서 수행되며,

상기 제어하는 조건은, 80~95%의 질소분위기 조건, 10% 이상의 이산화탄소 분위기 조건 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는, 폐 전기·전자제품의 파쇄방법.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 폐 전기·전자제품은 해체 또는 비활성화 단계를 거치지 않고 파쇄되는 것을 특징으로 하는, 폐 전기·전자제품의 파쇄방법.

청구항 6

제1항, 제2항, 제4항 및 제5항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 파쇄방법으로 얻어진 폐 전기·전자제품의 파쇄산물이, KS M 0035 방법으로 불산을 검출했을 때 검출 한계치인 0.5ppm(mg/L) 이상의 불산을 함유하지 않는 것을 특징으로 하는, 폐 전기·전자제품의 파쇄방법.

청구항 7

제1항, 제2항, 제4항 및 제5항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 폐 전기·전자제품은 리튬이온 배터리, 리튬이온 배터리가 포함된 로봇청소기, 핸디형 청소기, AI 스피커, 블루투스 스피커, 무선이어폰, 무선선풍기 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는, 폐 전기·전자제품의 파쇄방법.

청구항 8

제1항, 제2항, 제4항 및 제5항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 파쇄는 소정의 파쇄장치를 사용하여 수행되며,

상기 파쇄장치는,

개폐식으로 형성된 투입구와;

상기 투입구 내에 설치되어 내부로 염수를 분사하기 위한 분사노즐이 구비된 유체 분출부와;

상기 투입구를 통해 공급된 시료를 파쇄하는 파쇄날이 구비된 파쇄부와;

상기 파쇄부 내에 설치되어 불활성가스를 주입하기 위한 가스 주입부와;

상기 파쇄부에서 파쇄된 파쇄산물을 배출하는 배출부가 구비된 파쇄기를 포함하는 것을 특징으로 하는, 폐 전기·전자제품의 파쇄방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 소형 폐 전기·전자제품에 함유된 불산을 제거하면서 파쇄하는 파쇄방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 세계 가전 시장 규모는 해마다 상승하고 있으며, 특히 충전식 및 비충전식 소형가전의 경우 2030년까지 매년 2.5% 성장할 것으로 예측되고 있다. 이에 따라 미래에 지속적으로 발생 증가될 폐자원에 대해서도 효과적인 처리공정 및 방법의 개발이 요구된다.

[0003] 일반적으로 자동차의 폐 배터리를 포함한 리튬이온 폐 배터리의 전처리 공정은 크게 물리적 분해(수작업)-잔존 가치 평가-등급분류-폐배터리 방전(비활성화)의 단계를 거치고 나서 파쇄공정으로 투입된다. 소형 전자기기의 경우에는 상대적으로 매우 작기 때문에 수작업의 진행이 처리량에 악영향을 미치고 전체 공정의 효율을 떨어뜨린다. 그러나 이차전지가 포함된 충전식 소형 폐 전자기기의 처리에서 해체 및 비활성화 단계를 거치지 않으면 파쇄 시 화재 또는 폭발의 위험이 있다.

[0004] 그리고 이러한 폐 전기·전자제품에는 불산(HF: 불화수소산)이 함유되어 있는데, 불산은 부식성이 매우 높고 용해성이 강한 독성 물질로, 인체에 닿을 경우 즉각적이고 영구적인 손상을 가져올 수 있으며, 수분과 수소 결합을 하면서 뿜속까지 침투하여 신체의 일부를 절단해야 하는 상황을 초래하는 강력한 급성 독성 물질이다.

[0005] 따라서, 폐 전기·전자제품을 해체 및 비활성화시키는 단계를 거치지 않고도 화재 및 폭발의 위험을 제어할 수 있으며, 폐 전기·전자제품에 함유된 불산을 제거할 수 있는 안정적인 파쇄방법의 개발이 요구된다.

[0006] 특허공개 제10-2022-0072276호에서는, 분위기 가스의 제어가 가능한 챔버; 상기 챔버 내에 위치하며 시료를 공급하는 시료 공급부; 상기 챔버 내에 위치하며 공급된 상기 시료를 파쇄하는 파쇄부; 상기 파쇄부의 하부에 위치하며 파쇄된 상기 시료를 분급하는 분급부; 및 상기 분급부 하부에 위치하며 상기 분급부와 착탈가능하며 분급된 상기 시료를 회수하는 회수부를 포함하는, 분위기 제어와 분급이 가능한 파쇄장치 및 이를 이용한 파쇄방법이 제공된다.

[0007] 특허공개 제10-2022-0135249호에서는, 배터리를 크기 축소된 공급물 스트림으로 처리하는 단계; 및 이어서, 일련의 분리, 단리 및/또는 침출 단계를 통해 구리 생성물, 코발트, 니켈 및/또는 망간 생성물 및 리튬 생성물의 회수; 및 철 생성물, 알루미늄 생성물, 흑연 생성물 등의 임의의 회수를 가능하게 하는 단계를 포함하는, 재충전 가능한 리튬 이온 배터리로부터 물질을 회수하여 이를 재활용하는 방법, 장치 및 시스템이 제공된다.

[0008] 위 특허들을 포함하여, 이차전지를 함유하는 폐 전기·전자제품의 파쇄나 이로부터 유용물질을 회수하는 방법, 장치와 관련하여서는 많은 기술이 개발되어 있다. 그러나 이차전지가 포함된 폐 전자제품의 처리에서 해체 및 비활성화 단계를 거치지 않고도 화재나 폭발의 위험을 충분히 제어하여 안정적으로 파쇄하는 기술에 대해서는 아직 개시된 바가 없으며, 또한 폐 전자제품을 파쇄하면서 동시에 불산을 제거하는 기술에 대해서도 제대로 개시된 바가 없다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0009] (특허문헌 0001) 대한민국 특허공개 제10-2022-0072276호
(특허문헌 0002) 대한민국 특허공개 제10-2022-0135249호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0010] 본 발명에서는, 소형 폐 전기·전자제품에 함유된 불산을 제거하면서 안정적으로 파쇄하는 파쇄방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [0011] 또한, 본 발명에서는, 소형 폐 전기·전자제품을 해체 및 비활성화시키는 단계를 거치지 않고도 화재 및 폭발의 위험을 제어하면서 안정적으로 파쇄할 수 있는 파쇄방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0012] 상기와 같은 목적을 달성하기 위하여 본 발명에서는,
- [0013] 폐 전기·전자제품에 함유된 불산을 제거하면서 폐 전기·전자제품을 파쇄하는 방법으로서,
- [0014] 상기 폐 전기·전자제품은 이차전지, 이차전지가 포함된 충전식 및 비충전식 소형 전기·전자제품 중 어느 하나이며,
- [0015] 파쇄 시 $MgCl_2$, $CaCl_2$, $BaCl_2$ 중 어느 하나의 염을 포함하는 염수를 분사하면서 파쇄하는 것을 포함하는, 폐 전기·전자제품의 파쇄방법을 제공한다.

발명의 효과

- [0016] 본 발명의 파쇄방법에 따르면, 이차전지를 포함하는 소형 폐 전기·전자제품에 함유된 불산을 파쇄과정에서 제거하여, 파쇄산물에 실질적으로 불산이 함유되지 않을 정도로 효율적으로 불산을 제거할 수 있다.
- [0017] 또한, 본 발명의 파쇄방법에 따르면, 소형 폐 전기·전자제품의 처리에서 시간이 많이 소요되었던 해체 및 비활성화시키는 단계를 거치지 않고도 화재 및 폭발의 위험을 제어하면서 안정적으로 파쇄할 수 있다.
- [0018] 본 발명에 따르면, 소형 폐 전기·전자제품을 파쇄시켜 불산이 함유되지 않은 안전한 파쇄산물을 얻을 수 있으며, 소형 폐 전기·전자제품 파쇄공정의 안전성을 높이면서도 폐 전기·전자제품을 해체하고 유용물질을 회수하는 전체 공정의 효율을 크게 높일 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0020] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 파쇄장치이다.
- 도 2의 a 및 b는 대기 조건에서의 파쇄 시 사진이며, c는 대기 조건 하 파쇄산물의 사진이다.
- 도 3의 a에서 c는 질소분압 85%에서 파쇄 시 실험과정을 보여주는 사진이다.
- 도 4의 a에서 c는 질소분압 90%에서 파쇄 시 실험과정을 보여주는 사진이다.
- 도 5의 a에서 c는 질소분압 95%에서 파쇄 시 실험과정을 보여주는 사진이다.
- 도 6의 a에서 c는 이산화탄소 분압 10%에서 파쇄 시 실험과정을 보여주는 사진이다.
- 도 7의 a에서 c는 이산화탄소 분압 20%에서 파쇄 시 실험과정을 보여주는 사진이다.
- 도 8의 a에서 c는 이산화탄소 분압 30%에서 파쇄 시 실험과정을 보여주는 사진이다.
- 도 9는 각각의 조건으로 파쇄한 파쇄산물들의 사진이다.
- 도 10의 a에서 c는 대기 중 파쇄 과정을 보여주는 사진이다.

도 11의 a에서 c는 질소 분위기 파쇄 과정을 보여주는 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0021] 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니 되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야 한다.
- [0023] 본 발명은 소형 폐 전기·전자제품에 함유된 불산을 제거하면서 안정적으로 파쇄할 수 있는 파쇄방법에 관한 것이다. 바람직한 실시예에 의거하여 본 발명을 상세하게 설명한다.
- [0025] 본 발명의 폐 전기·전자제품의 파쇄방법은, 파쇄 시 $MgCl_2$, $CaCl_2$, $BaCl_2$ 중 어느 하나의 염을 포함하는 염수를 분사하면서 파쇄하는 것을 포함한다.
- [0026] $MgCl_2$, $CaCl_2$, $BaCl_2$ 와 같은 염이 포함된 염수를 분사하면, 폐 전기·전자제품에 함유되어 있는 불산이 BaF_2 , MgF_2 , CaF_2 등의 형태로 침전물을 형성하여 제거 된다.
- [0027] 바람직하게는, 폐 전기·전자제품에 물을 분사하면서 파쇄했을 때 검출되는 불산의 함량으로부터 불산 제거에 필요한 염수의 농도를 계산할 수 있다. 그렇게 계산할 때 핸드형 청소기나 로봇 청소기 같은 일반적인 소형 폐 전기·전자제품의 경우, 염수는 바람직하게는 0.5~2 중량%로 염을 포함할 수 있으며, 더욱 바람직하게는 0.7~1.7 중량%로 염을 포함할 수 있다. 이때 바람직하게는 상기 염수는 0.3~1.9 L/min으로 분사될 수 있으며, 더욱 바람직하게는 0.7~1.5 L/min으로 분사될 수 있다.
- [0028] 바람직한 일 실시예에서 염수는 $MgCl_2$ 의 경우 0.0759 중량% 이상, $CaCl_2$ 의 경우 0.0885 중량% 이상, $BaCl_2$ 의 경우 0.1661 중량% 이상의 농도로 포함할 수 있으며, 더욱 바람직하게는, $MgCl_2$ 는 0.0759~0.18 중량%, $CaCl_2$ 는 0.0885~0.20 중량%, $BaCl_2$ 는 0.1661~0.35 중량%의 농도로 포함할 수 있다.
- [0029] 이러한 파쇄방법으로 얻어진 폐 전기·전자제품의 파쇄산물은, 실질적으로 불산을 함유하지 않는다. 여기서 "실질적으로 불산을 함유하지 않는다"는 것은, KS 방법과 같은 불산을 검출하는 일반적인 시험방법에서 검출한계치 이상의 불산을 함유하지 않는다는 의미이다. 본 발명의 실시예에서 KS M 0035 방법으로 불산을 검출했을 때 검출 한계치는 0.5ppm(mg/L)이었는데, 본 발명의 방법에 따른 시험구에서는 모두 불산이 불검출되었다.
- [0031] 상기 파쇄는, 바람직하게는 화재 및 폭발의 위험을 제어하는 조건에서 수행된다. 화재 및 폭발의 위험을 제어하는 조건은, 80~95%의 질소분위기 조건, 10% 이상의 이산화탄소 분위기 조건 중 어느 하나가 될 수 있다.
- [0032] 이렇게 화재 및 폭발의 위험이 제어되는 조건에서는, 상기 폐 전기·전자제품은 해체 또는 비활성화 단계를 거치지 않고 파쇄될 수 있다.
- [0033] 상기 파쇄는, 바람직하게는 소정의 파쇄장치를 사용하여 수행될 수 있다. 이 파쇄장치는, 바람직하게는,
- [0034] 개폐식으로 형성된 투입구와;
- [0035] 상기 투입구 내에 설치되어 내부로 염수를 분사하기 위한 분사노즐이 구비된 유체 분출부와;
- [0036] 상기 투입구를 통해 공급된 시료를 파쇄하는 파쇄날이 구비된 파쇄부와;
- [0037] 상기 파쇄부 내에 설치되어 불활성가스를 주입하기 위한 가스 주입부와;
- [0038] 상기 파쇄부에서 파쇄된 파쇄산물을 배출하는 배출부가 구비된 파쇄기를 포함한다.
- [0039] 도 1은 상기 파쇄장치의 바람직한 일 구현예이다. 파쇄장치는 파쇄기(1)를 포함하며, 파쇄기는 개폐식으로 형성된 투입구(20)와, 상기 투입구를 통해 공급된 시료를 파쇄하는 파쇄날이 구비된 파쇄부(40)와, 상기 파쇄부에서 파쇄된 파쇄산물을 배출하는 배출부(50)를 포함한다.
- [0040] 상기 투입구(20) 내에는 내부로 염수를 분사하기 위한 분사노즐이 구비된 유체 분출부(30)가 설치되어, 파쇄시 염수를 파쇄기 내부로 분사한다. 상기 유체 분출부(30)는 파쇄기 외부의 염수 탱크(3)와 배관(P)으로 연결된다.
- [0041] 상기 파쇄부(40) 내에는 불활성가스를 주입하기 위한 가스 주입부가 설치되어, 파쇄시 필요에 따라 설정된 소정의 가스 분위기를 형성한다. 상기 가스 주입부는 파쇄기 외부의 불활성가스 봄베(2)와 배관(L)으로 연결된다. 도 1에는 불활성가스 봄베가 1개 도시되어 있으나, 필요에 따라 2개 이상의 불활성가스 봄베가 상기 가스 주입

부에 연결되어 필요에 따라 각각의 불활성가스(예를 들면, 질소와 이산화탄소)를 파쇄부(40) 내로 공급할 수 있다. 불활성가스는 봄베에 구비된 레귤레이터 등을 통해 주입량을 조절할 수 있다.

[0042] 바람직하게는, 상기 투입구에는 개폐 가능한 투명 덮개(10)가 구비되어 파쇄기 내부의 파쇄 상황을 육안으로 관찰하거나 카메라 촬영이 가능하다. 한정되는 것은 아니나, 투명 덮개의 소재로는 예를 들어 투명 아크릴판 등을 사용할 수 있다.

[0043]

[0044] 본 발명의 파쇄장치를 사용하여 이차전지, 이차전지가 포함된 충전식 및 비충전식 소형 폐 전기·전자제품을 파쇄할 수 있다. 바람직한 구현예에 따라 파쇄과정을 설명하면 다음과 같다.

[0045] 먼저, 개폐식 투입구(20)를 통해 이차전지 등의 소형 폐 전기·전자제품('시료')을 공급한다. 투입구를 통해 공급된 시료는 파쇄부(40)로 이동되어 파쇄날에 의해 파쇄된다. 이때 설정된 조건에 따라 가스 주입부에서 질소 또는 이산화탄소가 파쇄부로 공급되어 설정된 조건의 가스 분위기를 형성한다. 또한, 설정된 조건에 따라 유체 분출부(30)에서 염수가 파쇄기 내부로 분사된다.

[0046] 파쇄부(40)에서 파쇄된 파쇄산물은 배출부(50)를 통해 배출되어 파쇄산물 수거부(4)에 수집된다.

[0048] 본 발명의 파쇄방법이 적용되는 전기·전자제품은, 특히 리튬이온 배터리, 리튬이온 배터리가 포함된 로봇청소기/핸디형 청소기/AI 스피커/블루투스 스피커/무선이어폰/무선전송기를 포함한다. 그러나 이에 한정되는 것은 아니며, 이차전지가 포함된 소형 전기·전자제품이면 모두 적용 가능하며, 이때 '소형'은 별도의 분쇄 전처리 없이 파쇄기에 투입될 수 있는 정도의 크기를 갖는 것을 의미한다.

[0050] 이하 구체적인 실시예를 통해 본 발명을 보다 상세하게 설명한다. 이들 실시예는 본 발명을 예시하는 것이므로 본 발명의 범위가 이에 한정되는 것은 아니다.

[0052] <실시예 1>

[0053] **파쇄 산물에 대한 불산 함량 분석 실험**

[0054] 도 1과 같은 구성을 가진 실험용 소형 파쇄기를 사용하여 소형 폐가전(핸디형 청소기, 로봇 청소기) 1대분(약 2~3kg) 각각 물, 염화바륨 수용액, 염화마그네슘 수용액을 분사하면서 파쇄하였다. 파쇄 후 얻어진 파쇄산물에 대해 HF 함량을 분석하였다. 실험 조건은 아래 표 1과 같으며, 실험 결과는 아래 표 2와 같다. HF 검출 분석은 에스이엘안전기기술원(KOLAS 인증 기관)에 의뢰하여 실시하였다.

표 1

[0055]

구분	내용
실험 조건	- 실험원료: 각 실험별 소형 폐 전기·전자제품(핸디형, 로봇 청소기) 1대 (약 2~3kg) - 파쇄조건: 물, 염수 1L/min 분사 - 사용염수: BaCl, MgCl 용액 - 실험목적: 파쇄산물 내 HF(불산) 거동 조사, 최소한의 염수 농도 설정
물 분사	- 소형 폐 전기·전자제품(핸디형, 로봇 청소기) 1대 (약 2~3kg) 파쇄 - 물 1L/min 분사 - 파쇄산물 용액 내 HF(불산) 농도: 303ppm
BaCl 염수 분사	- 소형 폐 전기·전자제품(핸디형, 로봇 청소기) 1대 (약 2~3kg) 파쇄 - BaCl 염수 1L/min 분사 - 파쇄산물 용액 내 HF(불산) 농도: 미검출
MgCl 염수 분사	- 소형 폐 전기·전자제품(핸디형, 로봇 청소기) 1대 (약 2~3kg) 파쇄 - BaCl 염수 1L/min 분사 - 파쇄산물 용액 내 HF(불산) 농도: 미검출

표 2

시료명	단위	검출한계	분석결과
물	ppm(mg/L)	0.5	303
염수(Mg)	ppm(mg/L)	0.5	불검출
염수(Ba)	ppm(mg/L)	0.5	불검출

[0057]

[0059] 상기 물 분사 실험 결과로부터 HF 제거에 필요한 염수 농도(1L 기준)를 계산하였다.

[0060] 물 1L 기준 F 함유량(몰량) 계산

[0061] HF 중 F가 Mg, Ba, Ca과 반응하므로 F의 몰량 계산(BaF_2 , MgF_2 , CaF_2)

[0062] $\rightarrow (303ppm) \times (1L) \times 0.001 / (18.9984g/mol) = 0.01595mol$ (F 몰질량: 18.9984g/mol)

[0063] 이로부터 침전에 필요한 $MgCl_2$, $CaCl_2$, $BaCl_2$ 양을 계산하였다.

[0064] $MgCl_2: (24.305g/mol) \times (0.0079744mol) + (35.453g/mol) \times (0.01595mol) = 0.7593g$

[0065] $CaCl_2: (40.078g/mol) \times (0.0079744mol) + (35.453g/mol) \times (0.01595mol) = 0.8851g$

[0066] $BaCl_2: (137.33g/mol) \times (0.0079744mol) + (35.453g/mol) \times (0.01595mol) = 1.661g$

[0068] 따라서, 실험에 사용한 핸드형 청소기 및 로봇 청소기를 기준으로, 1L/min 분사할 경우, 불소 제거를 위해 필요한 최소 염수 농도는 아래와 같다.

[0069] $MgCl_2$ 최소 0.7593g/L (0.07593wt%),

[0070] $CaCl_2$ 최소 0.8851g/L (0.08851wt%),

[0071] $BaCl_2$ 최소 1.661g/L (0.1661wt%) 용액 분사 필요

[0072] \rightarrow 약 0.7~1.7 중량%의 염수 사용 필요(침전제 종류별 차이 존재)

[0074] <실시예 2>

[0075] 이차전지 파쇄 실험

[0076] 이차전지 배터리의 안정적인 폭발 및 화재 방지를 위한 파쇄 조건을 설정하기 위해 실험을 진행하였다.

[0077] 도 1과 같은 구성을 가진 실험용 소형 파쇄기를 사용하여 소형 폐가전을 해체한 후 확보한 이차전지 배터리를 시료로 하여 파쇄 실험을 실시하였다.

[0078] 파쇄 조건은 1) 대기 조건, 2) 질소를 사용한 불활성 기체 분위기, 3) 이산화탄소를 사용한 불활성 기체 분위기로 각각 실험을 진행하였다. 불활성 기체 분위기는 각각 질소, 이산화탄소의 다양한 분압에 따른 파쇄 양상을 확인하였다. 질소 분위기는 질소 분압 85, 90, 95% 조건으로 진행하였다. 이산화탄소 분위기는 이산화탄소 분압 10, 20, 30% 조건으로 진행하였다.

[0079] 파쇄기 상단부에 구비된 아크릴 판 투명 덮개를 통해 파쇄가 진행되는 동안 동영상 촬영을 하며 실험을 실시하였다.

[0081] 1) 대기 조건 파쇄

[0082] 대기 조건에서의 파쇄는 도 2의 a 및 b와 같이 스파크가 발생하였다. c는 파쇄산물의 사진이다.

[0083] 불활성가스의 주입이나 염수(또는 물) 분사 없이 대기 중에서 파쇄를 진행한 결과, 파쇄 시 스파크 발생이 확인되었다. 초기에 강한 스파크가 발생 되었으며, 초기에 비해 비교적 작은 스파크가 약 30초 동안 계속해서 발생

되었다. 파쇄 완료된 이차전지에서는 화재가 발생하지 않았다.

[0084] 본 실시예에서는 소량의 이차전지 배터리를 대상으로 한 파쇄 실험으로 스파크 발생으로 종료되었지만 배터리를 대량으로 파쇄할 경우에는 폭발, 화재로 이어질 가능성이 있는 것으로 판단되었다.

[0086] 2) 질소 분위기 파쇄

[0087] 질소분압 85%에서 파쇄 시 스파크는 발생하지 않았으나, 파쇄 완료 후 수거함에서 화재가 발생했다. 도 3의 a에서 c는 질소분압 85%에서 파쇄 시 실험과정을 보여주는 사진이다.

[0088] 질소분압 90%에서 파쇄 시 스파크는 발생하지 않았으나, 파쇄 완료 후 수거함에서 화재가 발생했다. 도 4의 a에서 c는 질소분압 90%에서 파쇄 시 실험과정을 보여주는 사진이다.

[0089] 질소분압 95%에서 파쇄 시 스파크가 발생하지 않았으며, 파쇄 완료 후 수거함에서 화재도 발생하지 않았다. 도 5의 a에서 c는 질소분압 95%에서 파쇄 시 실험과정을 보여주는 사진이다.

[0091] 3) 이산화탄소 분위기 파쇄

[0092] 이산화탄소 분압 10%에서 파쇄 시 스파크가 발생하지 않았으며, 파쇄 완료 후 수거함에서 화재도 발생하지 않았다. 도 6의 a에서 c는 이산화탄소 분압 10%에서 파쇄 시 실험과정을 보여주는 사진이다.

[0093] 이산화탄소 분압 20%에서 파쇄 시 스파크가 발생하지 않았으며, 파쇄 완료 후 수거함에서 화재도 발생하지 않았다. 도 7의 a에서 c는 이산화탄소 분압 20%에서 파쇄 시 실험과정을 보여주는 사진이다.

[0094] 이산화탄소 분압 30%에서 파쇄 시 스파크가 발생하지 않았으며, 파쇄 완료 후 수거함에서 화재도 발생하지 않았다. 도 8의 a에서 c는 이산화탄소 분압 30%에서 파쇄 시 실험과정을 보여주는 사진이다.

[0096] 도 9는 위와 같이 각각의 조건으로 파쇄한 파쇄산물들의 사진이다.

[0097] 위 실험결과들을 정리하여 표 3에 나타내었다.

표 3

분위기	항목		
	스파크	화재	특이사항
대기	0	X	스파크 장시간 발생
질소 85%	X	0	파쇄산물 화재 발생
질소 90%	X	0	파쇄산물 화재 발생
질소 95%	X	X	-
이산화탄소 10%	X	X	-
이산화탄소 20%	X	X	-
이산화탄소 30%	X	X	-

[0100] 대기 중 파쇄에서 파쇄산물에 화재가 발생하지 않은 것은 대기 중 파쇄와 질소 분위기 파쇄의 실험날짜가 달라 습도, 온도 등 환경 조건이 달라진 영향이 있을 것으로 판단되었다.

[0101] 질소 분위기 95% 분압에서 안정적인 파쇄가 확인되었다.

[0102] 이산화탄소의 경우 질소와 다르게 공기 중 함유량이 희박하여 분압이 질소에 비해 현저히 낮은 수준으로 형성되었다(공기 중 질소 약 80%). 이산화탄소 분위기 파쇄는 10%, 20%, 30% 분압에서 모두 안정적인 파쇄가 가능한 것으로 확인되었다.

[0104] <실시예 3>

[0105] 소형 폐가전 파쇄 실험

[0106] 산업용 파쇄기를 이용하여 소형 폐가전 파쇄 실험을 실시하였다.

[0107] 대기중 파쇄와 질소 분사 파쇄로 나누어 2회 파쇄를 실시하였다. 폐 소형전기·전자제품 약 160kg에 대해 파쇄 실험을 진행하였다. 컨베이어 벨트를 통해 시료를 파쇄기에 투입하였다. 화재발생 시 안전을 위해 소화기 및 CO₂ 분사기 비치하여 실험을 진행하였다.

[0108] 도 10의 a에서 c는 대기 중 과쇄 과정을 보여주는 사진이다. 대기 중 과쇄 시 과쇄기 내부 과쇄날 부분에서 스파크 및 화재 발생은 없었다. 그러나 과쇄 완료 후 과쇄산물 수거함에서 화재가 발생했다. 즉시 소화기, CO₂ 분사하여 화재를 진압하였으나 화재가 재발생하였다. 화재 재진압 후에는 화재가 발생하지 않았다.

[0109] 도 11의 a에서 c는 질소 분위기 과쇄 과정을 보여주는 사진이다. 과쇄날 부분에 질소를 분사하며 과쇄를 진행하였고, 과쇄 시 과쇄기 내부 과쇄날 부분에서 스파크 발생 및 화재 발생이 없었다. 또한, 과쇄산물에서도 화재 발생이 없었다. 과쇄종료 후 약 30분 가량 과쇄산물을 관찰하였으나 화재발생이 없었다.

[0110] 실험결과를 정리하여 표 4에 나타내었다.

표 4

분위기	항목		
	스파크	화재	특이사항
대기	X	0	과쇄산물에서 화재 2회 발생
질소 분위기	X	X	-

산업상 이용가능성

[0114] 본 발명의 과쇄방법은, 소형 폐 전기·전자제품의 처리에서 불산이 함유되지 않은 안전한 과쇄산물을 얻을 수 있는 방법으로 이용될 수 있다.

[0115] 또한, 본 발명의 과쇄방법은, 폐 전기·전자제품을 해체 및 비활성화시키지 않고도 화재 및 폭발의 위험을 제어할 수 있는 안전한 처리방법인 동시에 과쇄 과정에서 불산까지 제거할 수 있는 방법으로서, 폐 전기·전자제품의 처리가 필요한 분야에서 기존의 처리방법을 대체하여 널리 이용될 수 있다.

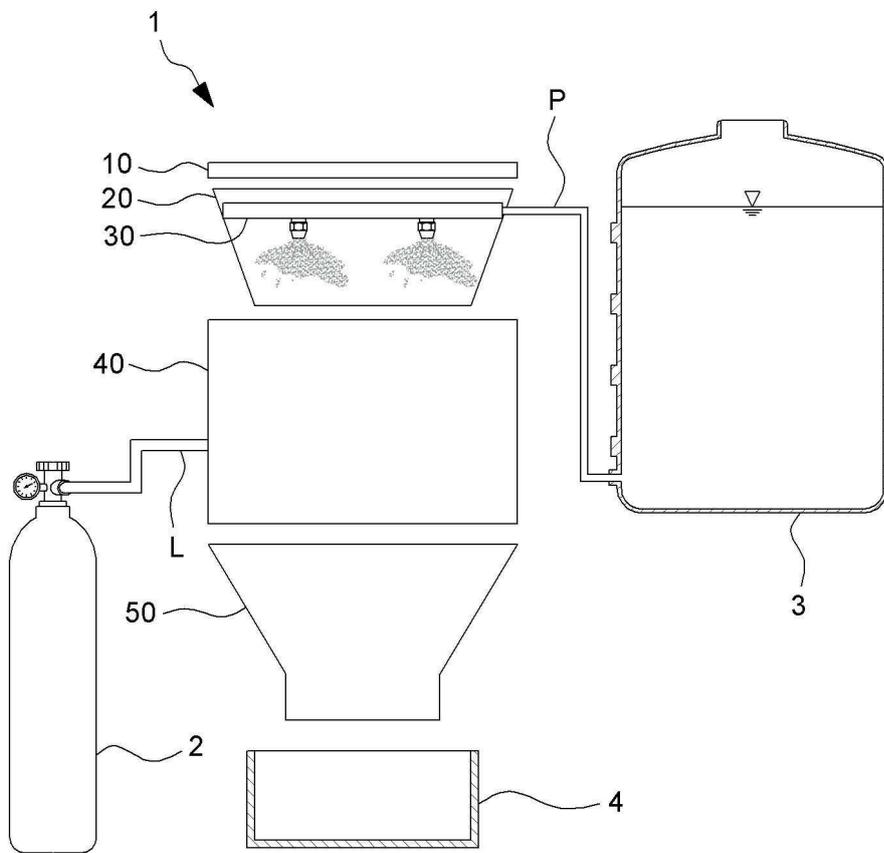
[0118] 이상에서 설명된 본 발명의 소형 폐 전기·전자제품에 함유된 불산을 제거하면서 과쇄하는 과쇄방법은 예시적인 것이며, 본 발명이 속한 기술분야의 통상의 지식을 가진 자라면 이로부터 다양한 변형 및 균등한 타 실시예가 가능하다는 점을 잘 알 수 있을 것이다. 그러므로 본 발명은 상기 발명의 설명에서 언급되는 형태로만 한정되는 것은 아님을 잘 이해할 수 있을 것이다. 본 발명의 진정한 기술적 보호 범위는 청구범위의 기술적 사상에 의해 정해져야 할 것이고, 본 발명의 청구범위에 의해 정의되는 본 발명의 정신과 그 범위 내에 있는 모든 변형물과 균등물 및 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다. 또한, 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니 되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야 한다.

부호의 설명

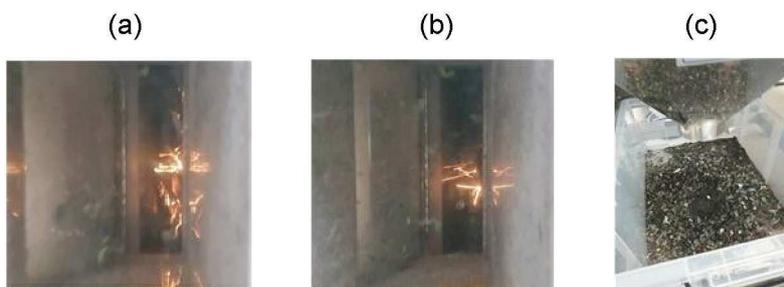
- [0120] 1 : 과쇄기
- 10 : 투명 덮개
- 20 : 투입구
- 30 : 노즐이 구비된 유체 분출부
- 40 : 과쇄날이 구비된 과쇄부
- 50 : 배출부
- 2 : 불활성가스 봄베
- 3 : 염수(물) 탱크
- 4 : 과쇄산물 수거부
- L : 배관(불활성가스)
- P : 배관(물, 염수)

도면

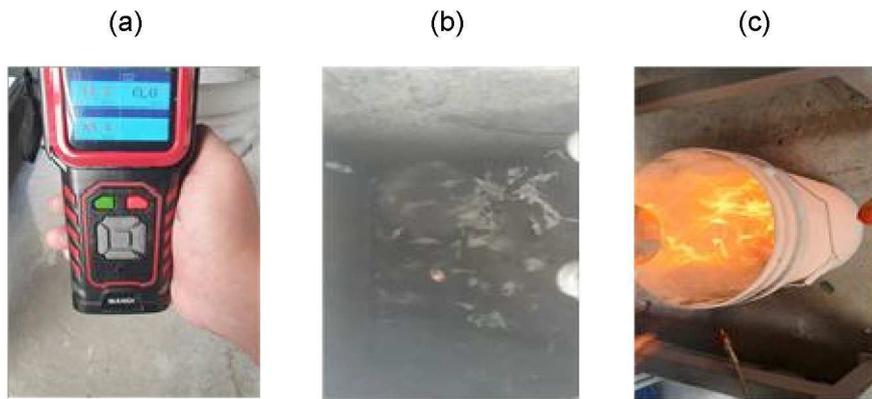
도면1



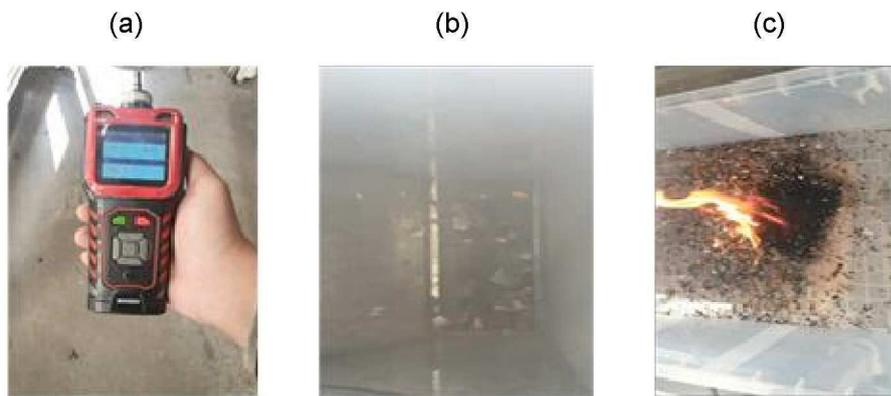
도면2



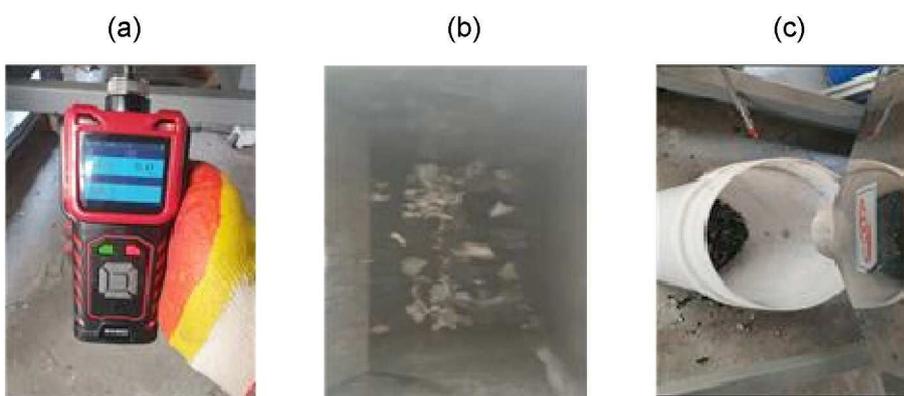
도면3



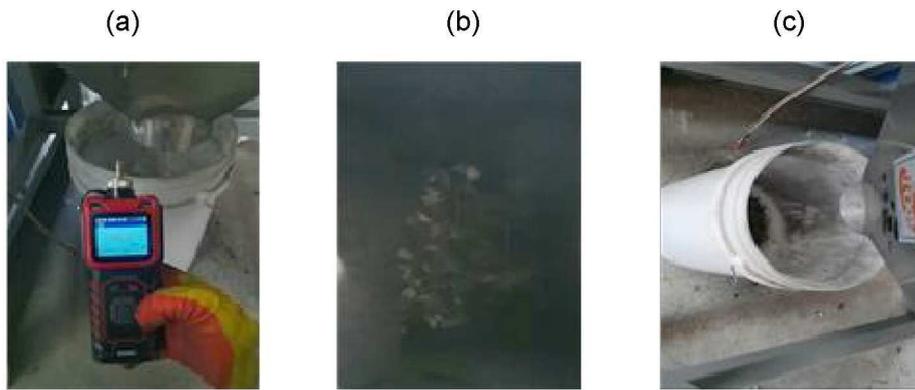
도면4



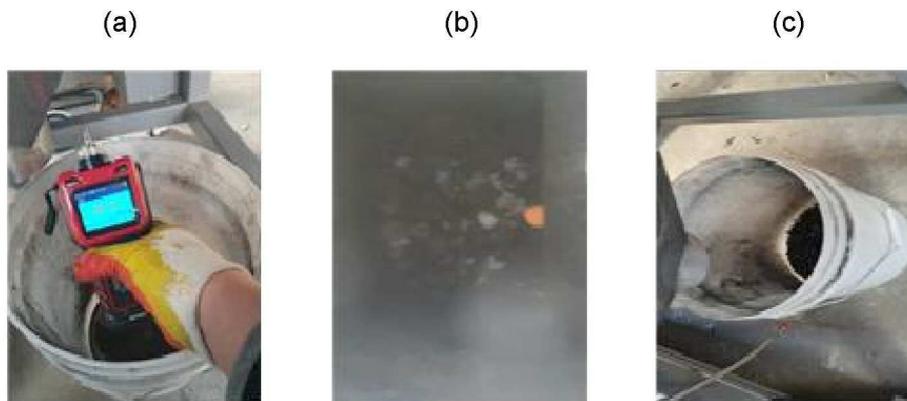
도면5



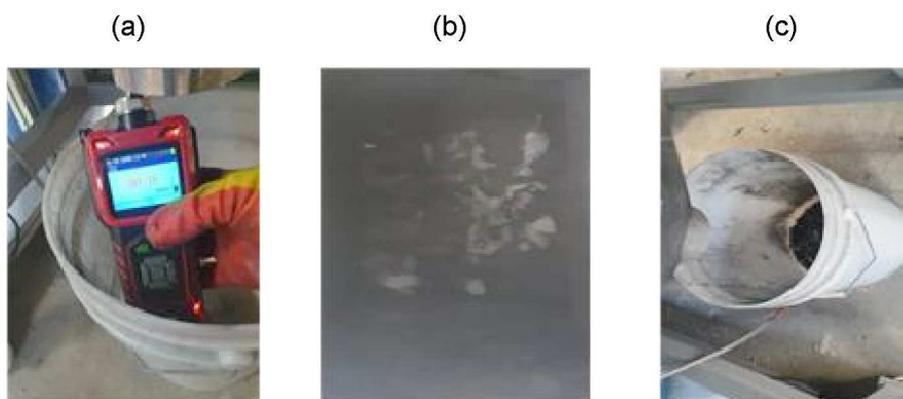
도면6



도면7



도면8



도면9



<대기중 파쇄산물>



<좌측부터 질소 85%, 질소 90%, 질소 95% 파쇄산물>



<좌측부터 이산화탄소 10%, 질소 20%, 질소 30% 파쇄산물>

도면10

(a)



(b)



(c)



도면11

(a)



(b)



(c)

