

화학사고 예방 및 원인규명을 위한

# 폐배터리 블랙매스의 화재·폭발 위험성 평가

고윤현·서동현·최이락·정기혁·김천동

산업재해예방  
안전보건공단  
산업안전보건연구원





# 요약문

- 연구기간 2025년 5월 ~ 2025년 9월
- 핵심단어 폐배터리, 재활용, 블랙매스, 화재·폭발
- 평가과제명 폐배터리 블랙매스의 화재·폭발 위험성 평가

## 1. 연구배경

탄소중립 이행을 위한 친환경차 보급 촉진과 전 세계적인 전기차 시장 확대에 따라 국내 전기차 폐배터리 재활용 산업도 빠른 속도로 확대되고 있다. 국내에서는 '30년을 전후로 폐배터리가 10만개 이상 배출될 것으로 추정되며, 전 세계적으로도 폐차되는 전기차가 '30년 411만대에서 '40년에는 4,227만대에 이를 것으로 추정된다.

사용이 완료된 페리튬이온배터리와 배터리 생산 과정에서 발생된 불량품에는 리튬, 니켈, 코발트, 망간 등의 희소 금속이 다량 포함되어 있어 재생 원료로써 가치가 높다. 이러한 이유로, 정부에서는 배터리 순환이용 체계를 구축 중이다.

폐배터리로부터 희소 금속을 추출하기 위해서는 먼저 폐배터리를 방전, 해체 및 파·분쇄하여 블랙매스라는 분말 형태의 중간물질로 만드는 전처리 과정을 거치는데, 이러한 전처리 공정을 취급하는 국·내외 사업장에서 화재·폭발 사고가 지속적으로 발생하고 있다. 따라서 폐배터리 재활용 산업에서의 화재·폭발 위험에 선제적으로 대응하기 위해, 블랙매스의 물리적 위험성을 파악하고 그에 대한 대책 수립이 필요하다.

본 위험성 평가에서는 블랙매스의 물리적 위험 특성을 시험·평가하고 그 결과를 제시함으로써 블랙매스 제조 또는 취급 중의 화재·폭발 사고예방에 기여하고자 하였다.

## 2. 주요 연구내용

니켈, 크롬, 망간 등 유가 금속이 포함된 폐배터리 블랙매스는 제조 과정에서 물리적 및 화학적 특성에 따라 폭발 특성에 영향을 미치는 것으로 나타났다.

폐배터리 재활용 업체에서 채취한 블랙매스(A~E) 5종과, 파·분쇄 및 선별 과정에서 처리된 집진기 분진(F) 1종을 대상으로 입도분석, 열중량분석, 분진 폭발특성 시험 및 자연발화 시험을 실시하였다.

평가대상 시료 6종 모두 10  $\mu\text{m}$  이하의 미세분진 수준으로 매우 작은 입자 크기를 가지고 있어 부유 가능성 및 분진폭발의 발생 위험성이 있는 것으로 확인되었다. 열중량분석(TGA) 결과, 폭발이 발생한 블랙매스(E)와 집진기 분진(F)은 약 567  $^{\circ}\text{C}$  부근에서 연소로 인해 약 35% 내외의 중량 감소를 보였으며, 블랙매스(A)는 402  $^{\circ}\text{C}$ 에서 약 30%의 중량 감소를 보였다. 그 외의 시료는 다양한 온도 범위에서 10% 이하의 다소 완만한 질량 감소를 보였다.

전체 시료 중 블랙매스(A)~(D)에서는 분진에 의한 폭발압력이 측정되지 않았다. 블랙매스(E)의 최대폭발압력(4.2 bar)은 농도 1,000  $\text{g}/\text{m}^3$ 에서 발생하였고, 집진기 분진(F)의 최대폭발압력(4.5 bar)은 농도 750  $\text{g}/\text{m}^3$ 에서 발생하였다.

블랙매스(E)와 집진기 분진(F)의 폭발압력상승속도와 분진폭발지수는 각각 (84 bar/s, 116 bar/s), (23 bar·m/s, 32 bar·m/s)로 측정되어 분진폭발등급은 모두 “St 1” 등급으로 분류되어 “폭발에 의한 위험성이 약한/보통 분진”에 속하는 것을 알 수 있다. 집진기 분진(F)는 최대폭발압력이 가장 높으며, 폭발압력상승속도도 가장 빠른 것으로 확인되었고, 계산된 분진폭발지수 또한 가장 높은 것으로 나타났다.

최대폭발압력이 측정된 블랙매스(E)와 집진기 분진(F) 모두 폭발하한농도는 측정되지 않았다. 블랙매스(A)~(D)는 10kJ의 점화에너지에서 폭발이 발생하지 않고, 블랙매스(E)와 집진기 분진(F)는 2kJ의 점화에너지에서 폭발이 발생

하지 않았으므로, 최소점화에너지 시험은 생략하였다.

결론적으로 블랙매스의 가연성 및 폭발성은 금속이나 플라스틱과 같은 물질에 비해서는 약한 편이나, 적절한 예방조치를 취하지 않으면 블랙매스 제조 과정에서 발생하는 분진이 화재·폭발 위험을 초래할 수 있다. 산업현장에서 블랙매스와 관련된 위험을 효과적으로 관리하고 완화하기 위해 안전을 우선시하고 적절한 조치를 함으로써 블랙매스와 관련된 화재·폭발 위험 가능성을 줄일 수 있을 것이다.

### 3. 연락처

- 평가책임자 : 산업안전보건연구원 산업안전연구실 차장 고윤현
  - ☎ 042) 869. 0334
  - E-mail : [koyunhyun@kosha.or.kr](mailto:koyunhyun@kosha.or.kr)





# 목 차

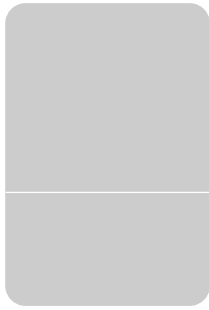
<b>I. 서론</b> .....	<b>3</b>
1. 배경 및 목적 .....	3
2. 위험성평가 대상 물질 .....	5
3. 평가 범위 및 내용 .....	7
<b>II. 폐배터리 재활용 산업과 화재·폭발 사고사례</b> ..	<b>11</b>
1. 리튬이온배터리의 구조 및 소재 .....	11
2. 폐배터리 재활용과 블랙매스 제조 공정 .....	19
3. 폐배터리 재활용 산업과 사고사례 현황 .....	24
4. 블랙매스의 화재·폭발 위험성에 대한 문헌 검토 .....	29
<b>III. 시험장비 및 방법</b> .....	<b>33</b>
1. 입도분석 .....	33
2. 열중량분석 시험 .....	36

3. 분진폭발 특성 시험 .....	39
4. 최소점화에너지 측정 시험 .....	43
5. 자연발화점 측정 시험 .....	46
<b>IV. 결과 및 고찰 .....</b>	<b>53</b>
1. 입도분석 결과 .....	53
2. 열중량분석 결과 .....	58
3. 분진폭발 특성 분석 결과 .....	63
4. 최소점화에너지 분석 결과 .....	71
5. 자연발화점 분석 결과 .....	72
6. 폐배터리 블랙매스의 위험성평가 및 화재·폭발 예방 대책 .....	73
<b>V. 요약 및 결론 .....</b>	<b>79</b>
<b>참고문헌 .....</b>	<b>81</b>



# 표 목차

〈표 I-1〉 시료별 성분 분석 결과 .....	6
〈표 II-1〉 리튬이온배터리 구성 화합물의 유해성 및 위험성 .....	17
〈표 II-2〉 국내 폐배터리 재활용 업체 현황 .....	24
〈표 II-3〉 국외 주요 폐배터리 재활용 업체 현황 .....	26
〈표 II-4〉 국내 폐배터리 관련 화재·폭발 사고사례 .....	28
〈표 III-1〉 열분석 측정방법의 종류 .....	36
〈표 III-2〉 TGA 사양 .....	37
〈표 III-3〉 분진폭발 특성 시험에 적용되는 국제 시험규격 .....	42
〈표 III-4〉 자연발화점 반복허용오차 .....	49
〈표 IV-1〉 입도분석 시험 결과 .....	54
〈표 IV-2〉 시료별 열중량분석(TGA) 결과 요약 .....	59
〈표 IV-3〉 시료별 최대폭발압력과 연소지속시간 시험 결과 .....	66
〈표 IV-4〉 분진폭발 등급 .....	67
〈표 IV-5〉 분진폭발 특성 시험 결과 .....	71
〈표 IV-6〉 시료별 자연발화점 시험 결과 .....	72
〈표 IV-7〉 폐배터리 블랙매스 시료의 화재·폭발 특성 결과 .....	73



## 그림목차

[그림 I-1] 국내 전기차 신규·누적 등록대수('20~'24) .....	3
[그림 I-2] 전기차 배터리 순환이용 흐름 .....	4
[그림 I-3] 평가 대상 시료 .....	5
[그림 II-1] 전기차용 배터리 팩, 모듈, 셀 조립 예시 .....	12
[그림 II-2] 리튬이온배터리 셀의 내부 구조 및 충·방전 흐름 .....	13
[그림 II-3] 리튬이온배터리의 종류별 구성 성분 .....	16
[그림 II-4] 전기차 폐배터리 재활용 및 재사용 산업 밸류체인 .....	19
[그림 II-5] 폐배터리 재활용 공정 예 .....	20
[그림 II-6] 폐배터리 전처리 방법 및 순서의 다양한 예시 .....	21
[그림 III-1] 입도분석기 .....	34
[그림 III-2] 입도분석 그래프 .....	35
[그림 III-3] TGA 장비 .....	37
[그림 III-4] 20L Sphere Apparatus .....	40
[그림 III-5] 최소점화에너지 측정 장비 .....	44
[그림 III-6] 자연발화점 시험 장치 .....	47
[그림 III-7] 고체 자연발화점의 결정 .....	49
[그림 IV-1] 블랙매스(A) 입도분석(부피 기준) .....	55
[그림 IV-2] 블랙매스(B) 입도분석(부피 기준) .....	55
[그림 IV-3] 블랙매스(C) 입도분석(부피 기준) .....	56

[그림 N-4] 블랙매스(D) 입도분석(부피 기준) .....	56
[그림 N-5] 블랙매스(E) 입도분석(부피 기준) .....	57
[그림 N-6] 집진기 분진(F) 입도분석(부피 기준) .....	57
[그림 N-7] 블랙매스(A)의 TGA 및 DTG 곡선 .....	60
[그림 N-8] 블랙매스(B)의 TGA 및 DTG 곡선 .....	60
[그림 N-9] 블랙매스(C)의 TGA 및 DTG 곡선 .....	61
[그림 N-10] 블랙매스(D)의 TGA 및 DTG 곡선 .....	61
[그림 N-11] 블랙매스(E)의 TGA 및 DTG 곡선 .....	62
[그림 N-12] 집진기 분진(F)의 TGA 및 DTG 곡선 .....	62
[그림 N-13] 단일 시험결과 설명(시간에 따른 압력변화) .....	63
[그림 N-14] 블랙매스(E)의 농도 변화에 따른 폭발압력 .....	64
[그림 N-15] 집진기 분진(F)의 농도 변화에 따른 폭발압력 .....	65
[그림 N-16] 블랙매스(E)의 농도 변화에 따른 폭발압력상승속도 .....	68
[그림 N-17] 집진기 분진(F)의 농도 변화에 따른 폭발압력상승속도 .....	69
[그림 N-18] 블랙매스(E) 및 집진기 분진(F)의 농도 변화에 따른 폭발압력 ·	70



# I. 서론

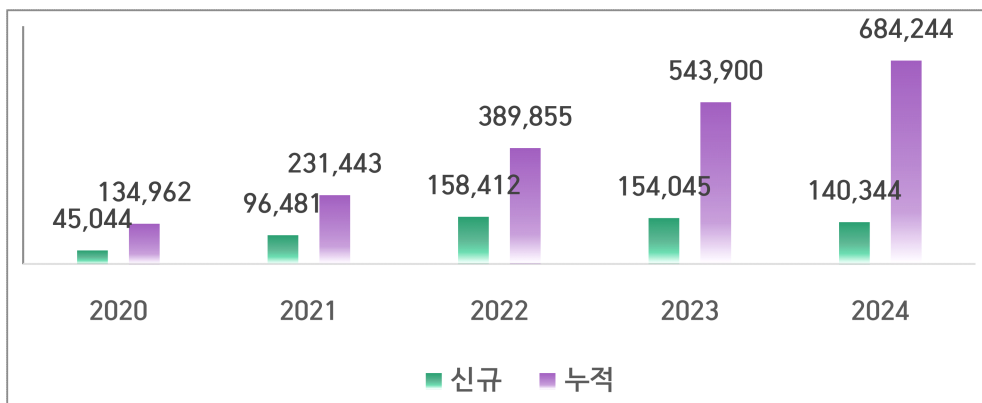




# I. 서론

## 1. 배경 및 목적

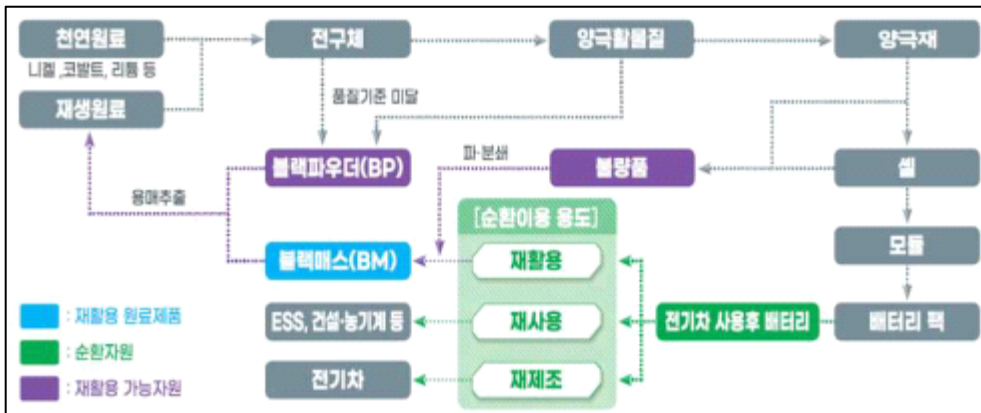
탄소중립 이행을 위한 친환경차 보급 촉진과 전 세계적인 전기차 시장 확대에 따라 국내 전기차 폐배터리 재활용 산업도 빠른 속도로 확대되고 있다. 국내에서는 전기차의 누적 등록대수가 [그림 I-1]과 같이 꾸준히 증가하여 '24년까지 68만여 대에 이르렀고, '30년을 전후로 폐배터리가 10만개 이상 배출될 것으로 추정된다<sup>1)</sup>. 전 세계적으로는 폐차되는 전기차(BEV+PHEV<sup>2)</sup>)가 '30년 411만대에서 '40년에는 4,227만대에 이를 것으로 추정되며, 이로 인한 폐배터리 재활용 시장은 2030년 약 70조원, 2040년에는 약 230조원에 이를 것으로 전망된다<sup>3)</sup>.



[그림 I-1] 국내 전기차 신규·누적 등록대수('20~'24)

- 1) 관계부처 합동. 사용후 배터리 산업 육성을 위한 법·제도·인프라 구축방안. 2024. 7. 10.
- 2) BEV(Battery Electric Vehicle, 배터리 전기차), PHEV(Plug-in Hybrid Electric Vehicle, 플러그인 하이브리드 전기차)
- 3) SNE Research. Press Release, Global Scrapped Battery Recycling Market Expected to Reach US\$ 53.6 Bil in 2030 and US\$174.1 Bil in 2040. [https://www.sneresearch.com/en/insight/release\\_view/77](https://www.sneresearch.com/en/insight/release_view/77), 2025. 6. 26. 접속

리튬이온배터리는 크게 양극재, 음극재, 분리막, 전해질로 구성되며, 특히 양극재에는 리튬, 니켈, 코발트, 망간 등의 희소 금속이 핵심 소재로 사용된다. 사용이 완료된 배터리와 배터리 생산 과정에서 발생된 불량품에는 이러한 희소 금속이 다량 포함되어 있기 때문에 재생 원료로서 가치가 높다. 이러한 이유로, 안정적으로 원료를 공급하고 배터리·전기차 산업의 성장을 위해 정부 차원에서 [그림 1-2]와 같이 배터리 순환이용 체계를 구축하기 위한 정책이 추진중이다<sup>4)</sup>.



[그림 1-2] 전기차 배터리 순환이용 흐름

폐배터리로부터 희소 금속을 추출하기 위해서는 먼저 폐배터리를 방전, 해체 및 파·분쇄하여 블랙매스(Black Mass)라는 분말 형태의 중간물질로 만드는 전처리(pretreatment) 과정을 거치는데, 이러한 전처리 공정을 취급하는 국·내외 사업장에서 화재·폭발 사고가 지속적으로 발생하고 있다. 따라서 폐배터리 재활용 산업 확대에 따라 증가할 수 있는 화재·폭발 위험에 선제적으로 대응하기 위해, 블랙매스의 물리적 위험성을 파악하고 그에 대한 대책 수립이 필요하다.

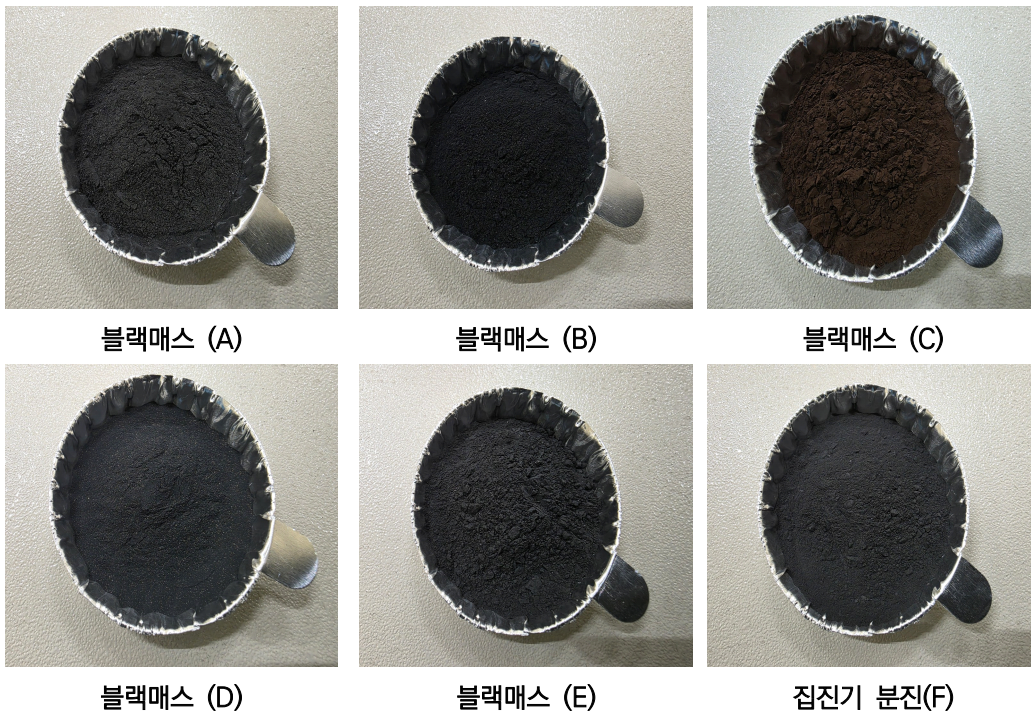
본 위험성 평가에서는 폐배터리와 양극재 스크랩으로부터 생산된 블랙매스의 물리적 위험 특성을 시험·평가하여 폐배터리 재활용 공정에서의 화재·폭발 사고 예방을 위한 위험성 정보를 제공하고자 한다.

4) 관계부처 합동. 배터리 순환이용 활성화 방안. 2025. 5. 14.

## 2. 위험성평가 대상 물질

본 위험성 평가에서는 폐배터리를 파·분쇄 및 선별한 블랙매스(A~E) 5종과, 파·분쇄 및 선별 과정에서 처리된 집진기 분진(F) 1종을 대상으로 하였다. 블랙매스(A), (B), (E) 및 집진기 분진(F)는 블랙매스 제조 공정에서 직접 채취하였고, 블랙매스(C)와 (D)는 사업장에서 후처리하기 위해 보관중인 원료를 제공받았다. 블랙매스(C)와 (D), 블랙매스(E)와 집진기분진(F)는 각각 동일한 사업장에서 채취하였다.

시험에 사용된 시료는 별도의 건조나 분쇄 등의 전처리를 하지 않고 사업장에서 제공받은 상태 그대로 사용하였다.



[그림 I-3] 평가 대상 시료

블랙매스의 성분은 표준화되어 있지 않으며 업계 특성상 기밀로 취급되어, 정확하게 파악하는데 어려움이 있었다. 따라서 제공받은 시료들에 대해 유도 결합플라즈마 분광광도계(ICP-OES)로 시료별 성분을 분석하였으며, 폐배터리의 주요 성분인 리튬, 니켈, 코발트, 망간, 구리 및 알루미늄이 [표 I-1]과 같이 분포되어 있음을 확인할 수 있었다. 다만, 분석 항목에 포함되지 않은 성분 중에는 음극재인 흑연 또한 블랙매스 시료의 비중을 상당 부분 차지하고 있을 것으로 추정된다.

〈표 I-1〉 시료별 성분 분석 결과<sup>5)</sup>

시료명	분석항목	분석결과 (단위: wt%)	시료명	분석항목	분석결과 (단위: wt%)
블랙매스(A)	리튬	2.39	블랙매스(D)	리튬	16.71
	니켈	8.78		니켈	41.14
	코발트	10.01		코발트	2.39
	망간	4.05		망간	3.14
	구리	5.74		구리	N.D.
	알루미늄	4.52		알루미늄	1.29
블랙매스(B)	리튬	11.87	블랙매스(E)	리튬	6.63
	니켈	44.86		니켈	21.17
	코발트	3.76		코발트	5.51
	망간	4.71		망간	6.53
	구리	N.D.		구리	0.35
	알루미늄	3.59		알루미늄	1.14
블랙매스(C)	리튬	N.D.	집진기 분진(F)	리튬	5.98
	니켈	37.01		니켈	21.90
	코발트	11.91		코발트	4.55
	망간	11.19		망간	5.36
	구리	N.D.		구리	0.03
	알루미늄	0.52		알루미늄	0.80

※ N.D. : 검출되지 않음(성분 분석 장비의 검출한계 미만)

5) 본 성분 분석은 단순 참고용으로, 정확한 성분에 대해서는 별도의 추가 분석이 필요하며, 분석 결과는 직접 채취 및 제공받은 시료에 한함

### 3. 평가 범위 및 내용

가연성 분진을 폭발성 또는 비폭발성으로 적절하게 분류하는 것은 분진 폭발 위험성평가 과정의 첫 번째 단계이다. 분진의 입자 모양, 크기 및 기계적 특성은 압축, 유동화, 운반, 반응 및 분산을 포함한 다양한 공정과의 관계에 영향을 미친다<sup>6)</sup>. 이러한 특성에서 입자 크기는 분진 화재 및 폭발에 중요한 역할을 하는 것으로 오랫동안 알려져 왔다.

분진폭발은 밀폐된 공간에서 분말 제품을 취급하거나 처리하는 동안 폭발성 분위기(연료와 산소의 적절한 농도를 지닌 분진/공기의 혼합물)가 생성될 때 발생한다. 분진 폭발 현상에 대한 오랜 지식에도 불구하고, 분진폭발은 여전히 다양한 산업시설에서 주요 위험 요소로 나타나고 있다. 입자 크기는 분진 퇴적물의 자연 연소와 분진 구름의 발화성과 폭발성에 영향을 미치는 것으로 나타났다. 이러한 효과는 곡물분진, 금속분진, 합성유기물질 등을 포함한 다양한 물질에 대해 입증되었다.

분진의 입자 크기(particle diameter)와 폭발성이 강한 상관관계가 있다는 것은 잘 알려져 있다. 입자 크기는 분진의 입도 분포(Particle Size Distribution, PSD) 지표로 사용되고 있지만, 분진폭발과 관련된 메커니즘과 항상 일치하는 것은 아니다. 분진의 입자 크기가 분진폭발과 직접적인 관련성이 있지만 정확한 발화 시점의 특성을 고려하는 것이 관련성이 더 높다. 입자 크기가 자체 발열, 점화 및 폭발 과정과 관련된 다양한 현상에 큰 영향을 미친다. 이러한 특성을 바탕으로 블랙매스의 입자 크기와 함유량을 고려하여 시험을 하였다.

본 위험성평가에서는 폐배터리 블랙매스의 물리·화학적 특성에 대한 선행 조사를 바탕으로 블랙매스에 의해 발생할 수 있는 화재·폭발 사고의 위험성에 대해서 사전 조사를 하였다.

6) F.S. Lai, D.W. Garrett, L.T. Fan. Study of mechanisms of grain dust explosion as affected by particle size and composition. Powder Technology. 1982;32(2):193-202 p.

먼저 공정의 반응온도 증가에 따른 열분해 위험성 등 열적 거동의 특성을 조사하기 위하여 열중량 분석기(TGA, Thermo Gravimetric Analysis)를 활용하여 승온에 따른 열안정성을 관찰하고 평가하였다.

다음으로 분진폭발 특성을 알아보기 위해 폭발 강도의 매개변수인 최대폭발압력( $P_{max}$ ), 최대폭발압력상승속도( $(dP/dt)_{max}$ ), 부유 상태에서의 폭발하한 농도 및 자연발화점 시험을 실시하였다.

## II. 폐배터리 재활용 산업과 화재·폭발 사고사례





## II. 폐배터리 재활용 산업과 화재·폭발 사고사례

### 1. 리튬이온배터리의 구조 및 소재

#### (1) 리튬이온배터리의 구조

리튬이온배터리(Lithium-ion Battery, LIB)는 전기화학적 에너지를 충전하고 방출하는 대표적인 이차전지로, 전기차(EV)의 핵심 부품으로 자리 잡고 있다.

리튬이온배터리는 조립된 구조에 따라 배터리 셀(cell), 배터리 모듈(module), 배터리 팩(pack)으로 구분된다. 셀은 전기화학 반응에 의해 에너지를 충전 및 방전하는 배터리의 기본 단위이며, 모듈은 용량과 전압을 향상시키기 위해 함께 작동하는 여러 개의 셀로 구성된다. 팩은 모듈, BMS<sup>7)</sup>, 그리고 특정 작업에 필요한 기타 부품이 포함된 완전한 조립품이다<sup>8)</sup>.

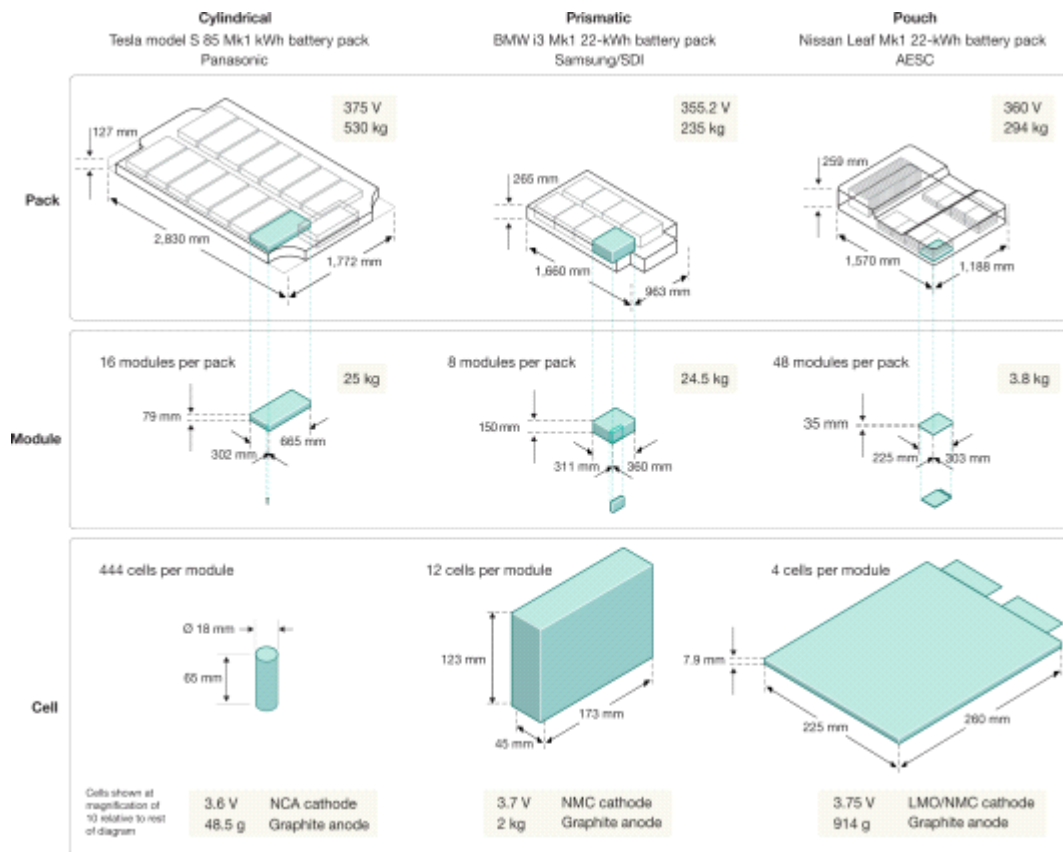
배터리 셀은 형태에 따라 다시 원통형 셀, 프리즘형(각형) 셀, 그리고 파우치형 셀로 나뉜다. 원통형 셀은 양극과 음극, 분리막, 전해질을 포함한 내부 구성 요소를 수용하는 원통형 금속 케이스로 구성되며, 대량 생산에 적합하여 가전기기, 전동 공구, 전기차를 포함한 광범위한 분야에 사용되고 있다. 프리즘형 셀은 직사각형 또는 정사각형 모양을 특징으로 하는 리튬폴리머 배터리 셀의 한 유형으로, 적층 가능하고 평평한 모양 덕분에 패키징이 용이하기 때문에 공간 효율성이 중요한 분야에 사용된다. 파우치형 셀은 기존의 원통형 또는 각형 셀과 달리, 평평한 전극과 분리막을 적층한 후,

7) Battery Management System(배터리 관리 시스템), 전기차나 ESS 등에 탑재된 배터리의 전류, 전압, 온도 등을 센서를 통해 측정하고 미리 파악하여 배터리가 최적의 성능을 발휘할 수 있도록 제어함

8) CM BATTERIES. 배터리 셀, 모듈, 팩을 어떻게 구별하나요?. <https://cmbatteries.com/ko/battery-cell-module-pack-everything-you-need-to-know/>, 2025. 6. 26. 접속

유연한 소재(주로 알루미늄 또는 기타 폴리머)의 열 밀봉(heat-sealed)된 파우치 또는 백에 밀봉하여 제작된다<sup>9)</sup>.

[그림 II-1]은 시중의 전기차에 사용되는 세 가지 다른 배터리 팩, 모듈 및 셀(원통형, 프리즘형, 파우치형)이 조립된 예시를 보여준다.

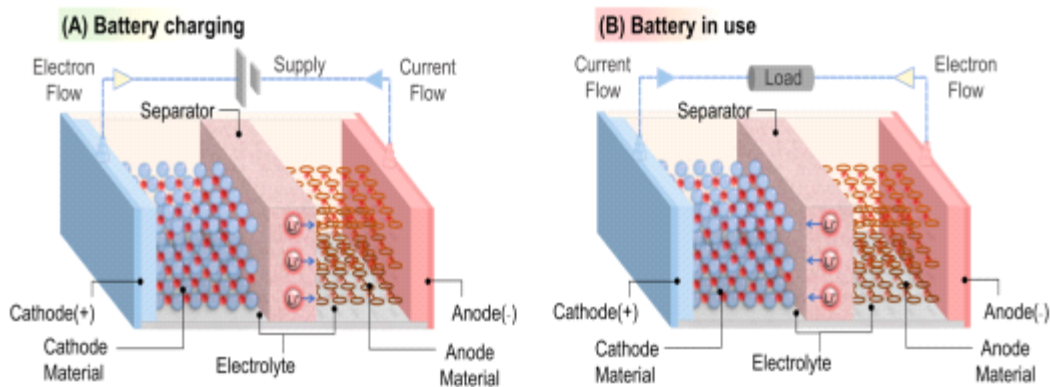


[그림 II-1] 전기차용 배터리 팩, 모듈, 셀 조립 예시<sup>10)</sup>

9) GREPOW. Prismatic vs Pouch vs Cylindrical Lithium Ion Battery Cell. <https://www.grepow.com/blog/prismatic-vs-pouch-vs-cylindrical-lithium-ion-battery-cell.html>, 2025. 6. 27. 접속

10) Harper, G., Sommerville, R., Kendrick, E. et al. Recycling lithium-ion batteries from electric vehicles. Nature. 2019;575:75-86 p.

리튬이온배터리 기본 구조인 셀은 양극(cathode), 음극(anode), 전해질(electrolyte), 분리막(separator), 집전체(current collector)로 구성된다. 리튬이온배터리는 리튬 이온이 음극으로 이동하면 배터리가 충전되고, 반대로 음극의 리튬이온이 양극으로 돌아가면 방전된다. [그림 II-2]는 리튬이온 배터리의 내부 구조와 대략적인 충·방전 흐름을 보여준다.



[그림 II-2] 리튬이온배터리 셀의 내부 구조 및 충·방전 흐름<sup>11)</sup>

가) 양극(cathode)

충전 시 리튬이온을 방출하고 방전 시 이를 받아들이는 전극으로, 배터리의 전압 수준과 에너지밀도를 좌우한다. 주로 리튬·코발트 산화물(LCO), 리튬·니켈·코발트·망간 산화물(NMC), 리튬·니켈·코발트·알루미늄 산화물(NCA), 리튬·인산철(LFP) 등이 양극 활물질(active material)<sup>12)</sup>로 사용된다.

11) Menye JS, Camara M-B, Dakyo B. Lithium Battery Degradation and Failure Mechanisms: A State-of-the-Art Review. Energies. 2025;18(2):342

12) 배터리의 양극과 음극에서 화학적으로 반응을 일으켜 전기에너지를 만들어내는 활성 물질

#### 나) 음극(anode)

충전 시 리튬이온을 받아들이고 방전 시 이를 방출하는 전극으로, 배터리의 충전 속도와 사이클 수명, 출력 특성에 큰 영향을 미친다. 대표적인 음극 활물질은 흑연(천연흑연/인조흑연)으로 가격이 저렴하고 수명이 길며 안정성이 높다. 이론 용량이 흑연의 약 10배 이상인 실리콘과 리튬메탈 또한 주목받고 있으며 각각 부피 팽창 현상, 덴드라이트(dendrite)<sup>13)</sup> 현상을 개선하고 상용화하기 위한 연구개발 단계에 있다.

#### 다) 전해질(electrolyte)

양극과 음극 사이에서 리튬이온이 이동할 수 있도록 하는 매질이다. 일반적으로 LiPF<sub>6</sub>(리튬, 인산, 불소로 구성)와 같은 리튬염을 유기탄산염 용매에 용해한 액체 전해질이 사용된다. 액체 전해질은 이온전도도가 높아 충·방전 효율을 보장하지만 휘발성과 인화성 때문에 안전성에 취약하다. 이러한 한계를 보완하기 위해 고체 전해질이 연구되고 있으며, 고분자계, 황화물계, 산화물계 등 다양한 고체 전해질이 제안되고 있다.

#### 라) 분리막(separator)

양극과 음극을 물리적으로 절연하면서 리튬이온은 통과시킬 수 있는 다공성 고분자 필름이다. 분리막은 일반적으로 폴리에틸렌(PE)이나 폴리프로필렌(PP)과 같은 폴리올레핀계 고분자로 제작되며, 전기차용 배터리에서는 내열성과 기계적 강도를 높이기 위해 세라믹 코팅이나 다층 구조가 적용된다.

13) 충전 과정에서 음극 표면에 리튬 결정이 형성되어 뾰족한 나뭇가지 모양의 결정체로 자라나는 현상. 크기가 점차 커지면서 분리막을 손상시키고 양극 표면까지 성장할 수 있음

#### 마) 집전체(current collector)

충·방전 시 전극에서 발생한 전자를 외부 회로로 전달하는 금속박으로, 양극에는 알루미늄이, 음극에는 구리가 사용된다. 집전체의 두께와 표면 처리 방식은 전극의 접착성과 내부 저항에 영향을 주며, 이는 곧 배터리의 효율과 수명에 반영된다.

#### 바) 도전재 및 바인더

양극과 음극은 활물질만으로는 원하는 전극 성능을 구현하기 어렵기 때문에, 전극 내부에는 도전재와 바인더가 함께 포함된다.

도전재는 보통 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 카본 나노튜브, 그래핀 등이 활용되며, 충·방전 시 전자의 이동을 원활하게 한다.

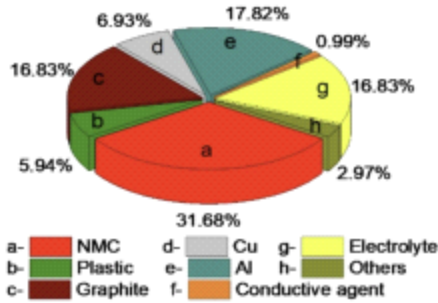
바인더는 전극 내 활물질과 도전재 입자를 집전체에 고정하는 접착제 역할을 하며, 충·방전 과정에서 발생하는 입자의 팽창·수축으로부터 전극 구조를 안정적으로 유지시킨다. 양극에서는 PVDF가 많이 사용되지만 환경적 부담을 줄이기 위해 수계(water-based) 바인더 연구가 확대되고 있으며, 음극에서는 CMC, SBR, PAA 등이 실리콘 기반 활물질과 결합하여 전극의 기계적 안정성을 보완한다.

### (2) 리튬이온배터리 구성 물질

리튬이온배터리 종류별 성분의 분포는 [그림 II-2]와 같다. 배터리 종류별로 성분 분포에 일부 차이가 있지만 양극재가 약 30% 내외로 가장 큰 비중을 차지하고, 그 다음으로 음극재(흑연), 전해질 및 전극(알루미늄, 구리)이 고루 분포되어 있는 것을 볼 수 있다.

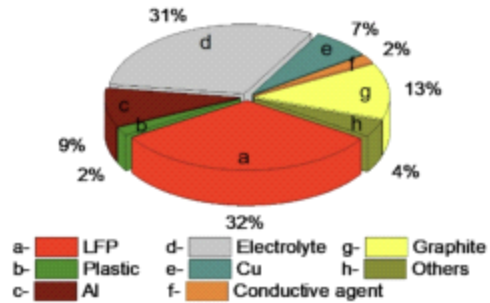
〈표 II-1〉은 리튬이온배터리 내 화합물의 유해성 및 위험성을 분류한 것으로, 그 중 에틸메틸카보네이트와 알루미늄 호일은 인화성이 있으며, 인 카본 블랙은 자기발열성이 있는 것을 알 수 있다.

Lithium Nickel Manganese Cobalt Oxide (NMC)



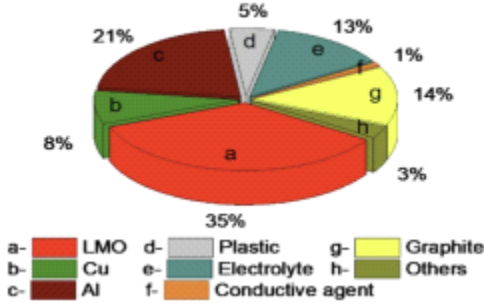
리튬·니켈·코발트·망간 산화물(NMC)

Lithium Iron Phosphate (LFP)



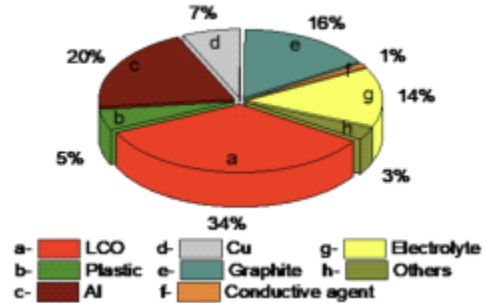
리튬·인산철(LFP)

Lithium Manganese Oxide (LMO)



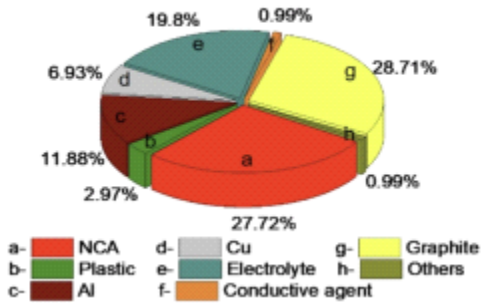
리튬·망간 산화물(LMO)

Lithium Cobalt Oxide (LCO)



리튬·코발트 산화물(LCO)

Lithium Nickel Cobalt Aluminum Oxide (NCA)



리튬·니켈·코발트·알루미늄 산화물(NCA)

[그림 11-3] 리튬이온배터리의 종류별 구성 성분<sup>14)</sup>

14) Tembo, P.M., Dyer, C. & Subramanian, V.. Lithium-ion battery recycling— a review of the material supply and policy infrastructure. NPG Asia Mater. 2024;16(43)

〈표 II-1〉 리튬이온배터리 구성 화합물의 유해성 및 위험성<sup>15)</sup>

물질	CAS	용도	유해성 및 위험성
리튬 코발트 산화물 (Lithium cobalt oxide)	12190-79-3	양극재	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 발암성(구분 2)</li> <li>• 생식독성(구분 1, 1A, 1B)</li> <li>• 수생환경유해성(만성 1)</li> </ul>
리튬 니켈 망간 코발트 산화물 (Lithium nickel manganese cobalt oxide)	346417-97-8	양극재	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 피부과민성(구분 1, 1A, 1B)</li> <li>• 발암성(구분 2)</li> </ul>
인산철리튬 (Lithium iron phosphate)	15365-14-7	양극재	-
리튬 망간 산화물 (Lithium manganese oxide)	12057-17-9	양극재	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 급성독성(구분 4)</li> <li>• 급성독성-흡입(구분 4)</li> <li>• 수생환경유해성(만성 4)</li> </ul>
티탄산리튬 (Lithium titanate)	12031-82-2	양극재	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 급성독성-경구(구분 4)</li> <li>• 피부부식성/자극성(구분 2)</li> <li>• 심한 눈 손상/눈 자극성(구분 2(2A))</li> </ul>
리튬 니켈 코발트 알루미늄 산화물 (Lithium nickel cobalt aluminum oxide)	193214-24-3	양극재	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 피부과민성(구분 1(1A, 1B))</li> <li>• 발암성(구분 2)</li> </ul>
카본블랙 (Carbon black)	133-86-4	도전재	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 자기발열성 물질 및 혼합물(구분 1)</li> <li>• 발암성(구분 2)</li> <li>• 특정 표적장기 독성-반복 노출(구분 1)</li> </ul>

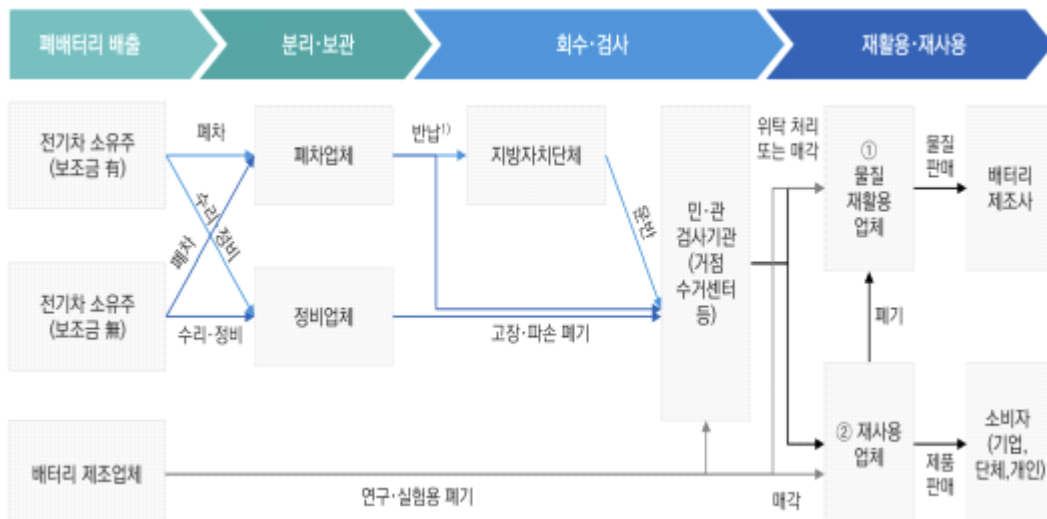
15) Oliveira, M., Abreu, B., & Costa, H.. Shredding of Lithium-Ion Batteries: Overview and Industrial Perspective. IntechOpen. 2024

〈표 II-1〉 리튬이온배터리 구성 화합물의 유해성 및 위험성(계속)

물질	CAS	용도	유해성 및 위험성
흑연 (Graphite)	7782-4 2-5	음극재	<ul style="list-style-type: none"> <li>심한 눈 손상/눈 자극성(구분 2(2A))</li> <li>특정 표적장기 독성-1회 노출(구분 3, 호흡기 자극)</li> </ul>
육불화인산리튬 (Lithium hexafluorophosphate)	21324- 40-3	전해질	<ul style="list-style-type: none"> <li>급성독성-경구(구분 4)</li> <li>피부부식성/자극성(구분 1(1A, 1B, 1C))</li> <li>심한 눈 손상/눈 자극성(구분 1)</li> <li>특정 표적장기 독성-1회 노출(구분 3, 호흡기 자극)</li> <li>특정 표적장기 독성-반복 노출(구분 1)</li> </ul>
에틸 메틸 카보네이트 (Ethyl methyl carbonate)	623-53 -0	전해질	<ul style="list-style-type: none"> <li>인화성 액체(구분 2)</li> </ul>
에틸렌 카보네이트 (Ethylene carbonate)	96-49- 1	전해질	<ul style="list-style-type: none"> <li>급성독성-경구(구분 4)</li> <li>심한 눈 손상/눈 자극성(구분 2(2A))</li> <li>특정 표적장기 독성-반복 노출(구분 2)</li> </ul>
플루오로에틸렌 카보네이트 (Fluoroethylene carbonate)	114435 -02-8	전해질	<ul style="list-style-type: none"> <li>급성독성-경구(구분 4)</li> <li>피부부식성/자극성(구분 2)</li> <li>피부 과민성(구분 1(1A, 1B))</li> <li>심한 눈 손상/눈 자극성(구분 2(2A))</li> </ul>
구리 호일 (Copper foil)	7440-5 0-8	음극 집전체	-
알루미늄 호일 (Aluminum foil)	7429-9 0-5	양극 집전체	<ul style="list-style-type: none"> <li>인화성 고체(구분 1,2)</li> <li>물반응성 물질 및 혼합물(구분 2, 3)</li> </ul>
불화수소 (Hydrogen fluoride)	7664-3 9-3	열화 부산물	<ul style="list-style-type: none"> <li>삼키거나, 피부에 접촉하거나 흡입하면 치명적임(H300 + H310 + H330, H314)</li> <li>피부부식성/자극성(구분 1(1A, 1B, 1C))</li> </ul>

## 2. 폐배터리 재활용과 블랙매스 제조 공정

전기자동차 배터리의 수명은 약 5~10년 정도로 그 이후에는 성능이 떨어져 주행거리 감소, 충전 속도 저하, 폭발 위험 등과 같은 문제들이 발생하여 교체나 폐기가 필요하다. [그림 II-4]에서 볼 수 있듯이, 폐배터리를 폐차업체 혹은 수리업체에 반납하면 지방자치단체나 민·관 검사기관(거점수거센터)에서 회수하여 검사를 진행하고, 재활용 및 재사용 업체에서 배터리 제조사나 소비자에게 자원을 제공한다. 폐배터리의 재활용 공정은 성능이 약 20% ~ 60% 이하의 재사용이 불가능한 수준의 폐배터리를 셀(cell) 단위에서 분해하여 배터리의 핵심 원자재인 유가금속을 추출하여 새로운 배터리 제조에 활용하는 방식이다<sup>16)</sup>.



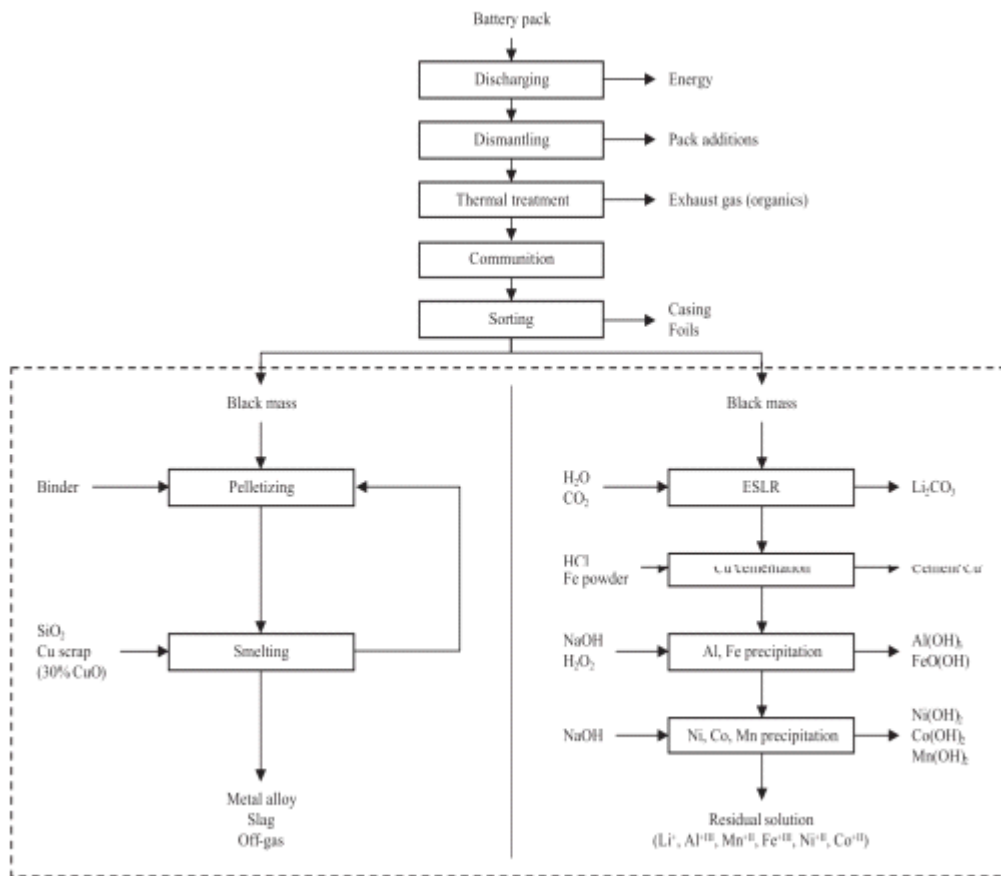
[그림 II-4] 전기차 폐배터리 재활용 및 재사용 산업 밸류체인<sup>17)</sup>

16) 국립환경과학원. 전기자동차(EV) 폐배터리 기술자료집. 2024. 59 p.

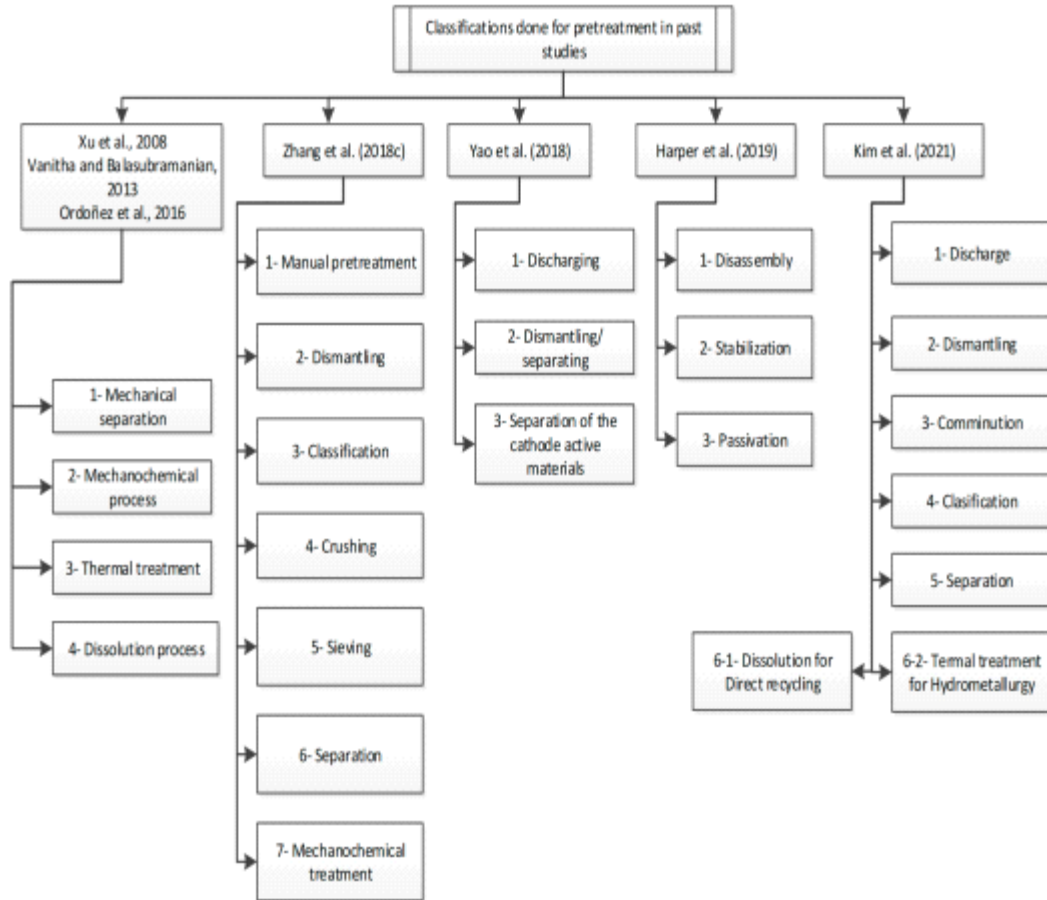
17) 삼성 KPMG 경제연구원. 배터리 순환경제, 전기차 폐배터리 시장의 부상과 기업의 대응 전략. 2022.

폐배터리 재활용 공정은 국내·외 업체마다 공정과 설비에 다소 차이가 있으나, 일반적으로는 [그림 II-5]와 같이 폐배터리에서 유가 금속을 검은색 분말(블랙매스) 형태로 회수하기 위한 전처리(Pretreatment) 공정과, 블랙매스를 건식 또는 습식으로 제련하여 희소 금속을 회수하는 후처리 공정으로 구분될 수 있다.

블랙매스 제조 공정이라 함은 전체 재활용 공정 중 전처리 공정에 해당되며, 크게 방전, 해체, 파·분쇄, 열처리, 선별의 단계로 구분될 수 있다. 다만, 전처리 공정의 순서는 이에 국한되지 않으며, [그림 II-6]와 같이 여러 연구를 통해 전처리의 방법 및 순서가 다양하다는 것이 확인되었다.



[그림 II-5] 폐배터리 재활용 공정 예 18)



[그림 II-6] 폐배터리 전처리 방법 및 순서의 다양한 예시 19)

- 18) R. Woeste, E.S. Drude, D. Vrucak, K. Klöckner, E. Rombach, P. Letmathe, et al.. A techno-economic assessment of two recycling processes for black mass from end-of-life lithium-ion batteries, *Applied Energy*. 2024;361, 122921
- 19) Kaya, M., & Delavandani, H.. State-of-the-Art Lithium-Ion Battery Pretreatment Methods for the Recovery of Critical Metals. *Minerals*. 2025;15(5), 546

### (1) 방전(Discharging 또는 Deactivation)

파·분쇄 등의 재활용 과정 중 분리막이 손상될 경우 단락으로 인한 화재 위험이 있다. 이를 방지하기 위해 배터리의 충전 상태(SOC)를 2%보다 낮은 수준이 되도록 방전시켜야 한다<sup>20)</sup>. 주로 염수 방전, 전자 부하 방전, 건식 회수 방전 등의 방식이 있으며 방전 속도가 빠른 염수 방전이 가장 흔하게 사용되고 있다<sup>21)</sup>.

### (2) 해체(Disassembly 또는 Dismantling)

활물질의 순도 높은 분리 및 회수율 확보를 위해 방전된 폐배터리의 구성 요소를 분리한다. 전기차 배터리팩은 크기가 크고 구조가 복잡하기 때문에 해체 및 분리 작업이 대부분 수작업으로 이루어지고 있으며, 자동화 로봇 또는 협동 로봇을 이용한 해체가 연구 중이다<sup>22)</sup>.

### (3) 열처리(Heat treatment)

열처리는 유기물과 탄소를 제거해 금속 회수를 용이하게 하는 공정이다. 산소가 있는 소각, 산소 없는 열분해, 진공 열분해가 있으며, PVDF 바인더는 약 400℃, 흑연은 500℃ 이상에서 분해된다. 알루미늄은 600℃ 이상에서 약화되어 금속 회수를 방해하므로 온도 관리가 중요하다<sup>23)</sup>.

20) Amalia, D., Singh, P., Zhang, W. et al.. Discharging of Spent Cylindrical Lithium-Ion Batteries in Sodium Hydroxide and Sodium Chloride for a Safe Recycling Process. JOM. 2023;75(11):4946-4957 p.

21) 국립환경과학원. 전기차동차(EV) 폐배터리 기술자료집. 2024. 104 p.

22) 김관호, 이훈. 사용 후 배터리 재활용을 위한 전처리 기술 개발 동향. 한국자원공학회지. 2024;61(4):307-321 p.

23) Mousa, E., Hu, X., Ånnhagen, L., Ye, G., Cornelio, A., Fahimi, A., Bontempi, E., Frontera, P., Badenhorst, C., Santos, A. C., Moreira, K., Guedes, A., & Valentim, B.. Characterization and Thermal Treatment of the Black Mass from Spent Lithium-Ion Batteries. Sustainability. 2023;15(1), 15

#### (4) 파쇄 및 분쇄(Crushing 또는 Comminution)

폐배터리로부터 양극/음극 활물질의 혼합물인 블랙매스를 회수하기 위해 폐배터리의 입도를 감소시키면서 단체분리(liberation)를 유발한다. 대부분의 상용 공정에서는 1~3차 파쇄 및 분쇄가 이루어지며, 1차 파쇄는 높은 토크, 저속 회전이 적용된 shredder를, 2~3차 파쇄는 상대적으로 빠르게 회전하는 granulator나 impact crusher를 사용한다.

물이나 첨가제 없이 분쇄하는 직접 건식 분쇄는 취급이 쉬운 반면, 폐배터리의 과열 및 폭발, 리튬이 공기와 먼지에 노출될 때의 강한 산화, 분쇄 중 가스 발생과 같은 문제가 발생할 수 있다. 극저온 및 불활성 분위기에서의 건식 분쇄는 낮은 온도에서 작동하여 이러한 위험을 완화할 수 있으므로 전해질 활동을 억제하고 격렬한 반응 가능성을 줄일 수 있으며, 리튬의 산화도 방지할 수 있다. 습식 분쇄는 전해질 활동을 억제하고 물과 기타 시약을 사용하여 리튬을 안정화하는 원리에 기반한다<sup>24)</sup>.

#### (5) 선별(Sorting)

파·분쇄된 분말에서 가치가 높은 물질을 선별하는 과정이다. 블랙매스에서 습식 후처리에 불필요한 음극 활물질(흑연)을 선별할 때에는 일반적으로 입자의 표면 특성 차이를 이용한 부유선별을 적용한다. 블랙매스를 회수하고 남은 부산물 중 구리, 알루미늄 전극을 선별하는 방법에는 카메라를 이용한 색상 인식 후 공기를 이용하여 분리하는 광학 선별 방법, 전극의 분리 운동 궤적의 차이를 이용하는 방법, 밀도 차이를 이용한 방법 등이 있다<sup>25)</sup>.

24) Ziwei Tong, Mingyue Wang, Zhongchao Bai, Huijun Li, Nana Wang. Advances in lithium-ion battery recycling: Strategies, pathways, and technologies. ChemPhysMater. 2025;4(1):30-47 p.

25) 김관호, 이훈. 사용 후 배터리 재활용을 위한 전처리 기술 개발 동향. 한국자원공학회지. 2024;61(4):307-321 p.

### 3. 폐배터리 재활용 산업과 사고사례 현황

#### (1) 폐배터리 재활용 사업장 현황

〈표 II-2〉은 국내의 폐배터리 재활용 사업장 명단과 사업 내용을 나타낸다. 전처리와 후처리 공정을 모두 보유하고 있는 사업장이 있는 반면, 전처리 또는 후처리 공정을 단독으로 보유한 사업장도 있다. 또한 일부 사업장은 재활용 기술은 보유하고 있으나 공장 가동 전이거나 연구 단계에 있는 것으로 확인되었다.

〈표 II-2〉 국내 폐배터리 재활용 업체 현황

연번	사업장명	보유 공정	주요 생산품
1	OO하이텍	전처리+후처리	블랙파우더, 황산코발트, 황산니켈, 탄산리튬, 황산망간, 전해니켈, 전해구리
2	OO캠	전처리+후처리	전구체 복합액, 블랙매스, 탄산리튬, 인산리튬
3	OOOO씨엔지	전처리+후처리	리튬화합물, 전구체 원료(니켈/코발트/망간 복합염)
4	OOOOOO솔루션	전처리+후처리	1공장: 블랙파우더, 블랙매스, 탄산리튬, 인산리튬 2공장: 블랙파우더, 블랙매스, 3공장: NCM복합액, NCM복합염
5	OOO머티리얼즈	전처리+후처리 무방전 파쇄 (건식으로 리튬먼저 회수)	블랙매스, 흑연, 황산나트륨 탄산리튬, 황산니켈, 코발트황산염
6	OO TES	전처리 + 후처리 (해외) 전처리 (국내, 예정)	1단계 전처리 공장 준공(2025년), 연간 최대 1만톤의 블랙매스 생산

II. 흑연분진의 폭발위험성 및 제조과정

연번	사업장명	보유 공정	주요 생산품
7	OOOOO클린메탈	후처리	니켈, 코발트, 탄산리튬 황산니켈, 황산코발트, 탄산리튬, 황산망간
8	OO에프	전처리 (예정, 후처리)	폐배터리 재활용
9	에스OOO	전처리	블랙파우더
10	(주)OO화학	전처리 + 건식 열분해	탄산리튬, 황산니켈, NCM복합액
11	(주)OO이엔에스	전처리	블랙파우더, 블랙매스
12	OO	건식(파일럿 공장)	건식 용융 방식의 폐배터리 재활용 파일럿 공장 가동 <sup>26)</sup>
13	OO리텍(주)	전처리(2차전지, 양극재 스크랩 분쇄)	블랙파우더 생산
14	OOOOOO솔루션	후처리(공장설립 중)	
15	OO단석	전처리	
16	OO사이클	전처리	
17	(주)OOO	전처리	
18	(주)OO아이케이	전처리	
19	(주)OO솔루션	관련 특허 보유	연구개발 중

26) Industry Insights. 폐배터리 재활용: 전처리와 후처리 공정(건식, 습식). <https://investment23.tistory.com/3>, 2025. 7. 4. 접속

국외의 대표적인 폐배터리 재활용 업체는 <표 II-3>과 같다. 파악된 국외 업체 15개소 중 2개소를 제외하고는 모두 열적 또는 기계적 전처리 공정을 보유하고 있다. 후처리 공정은 1개소를 제외하고는 모두 습식 공정을 운영하고 있으며, 일부 건식 공정은 습식 공정과 병행하는 것으로 파악된다.

**<표 II-3> 국외 주요 폐배터리 재활용 업체 현황<sup>27)</sup>**

연번	국가	사업장명	취급 배터리	전처리 공정	회수 공정
1	벨기에	Umicore	전부	-	건식+습식
2	독일	Accurec	전부	열처리 + 기계적처리	건식+습식
3	독일	Nickelhütte Aue	LFP 제외	열처리	건식+습식
4	프랑스	SNAM	Ni-Cd/NMC	열처리	건식+습식
5	캐나다	EDI	전부	기계적처리	습식
6	핀란드	AkkuSer	전부	기계적처리	습식
7	독일	Duesenfeld	전부	기계적처리	습식
8	독일	Promesa	NMC/LCO/LNO	기계적처리	습식
9	독일	Redux	전부	열처리 + 기계적처리	습식
10	일본	Kyoei Seiko	전부	-	건식
11	일본	Dowa	전부	열처리	건식+습식
12	중국	Brunp	Ni-Cd/NMC	열처리 + 기계적처리	습식
13	중국	GEM	NMC/LCO/LNO	기계적처리	습식
14	미국	Cirba Solutions (구 Retrieval)	전부	열처리 + 기계적처리	건식+습식
15	미국	Onto	전부	기계적처리	습식

27) Z. Tong, M. Wang, Z. Bai, H. Li, N. Wang. Advances in lithium-ion battery recycling: strategies, pathways, and technologies. ChemPhysMater. 2025;4(1):30-47 p.

## (2) 폐배터리 재활용 산업 관련 화재·폭발 사고사례

2019년 이후 언론에 보도된 국내의 폐배터리 처리 또는 취급 관련 화재·폭발 사고 발생 현황은 <표 II-4>와 같이 15건이 확인되었다. 폐배터리 재활용 업체에서 발생한 사고는 7건이며, 그 외 8건은 폐기물 처리업체 또는 운반차량 등에서 발생한 것으로 추정되었다. 연도별로 보면 2024년에 배터리 관련 사고가 가장 많이 발생하고 있는 것으로 나타났다. 15건의 폭발 사고는 2건으로 적은 편이며, 대부분 화재가 발생한 것으로 나타났다. 취급 형태별로 보면 배터리의 보관 또는 적재 중에 6건, 운반 중 4건, 파쇄 중 3건, 분리 중 1건의 사고가 발생한 것으로 나타났다.

<표 II-4>에서 확인된 사고사례는 국내의 폐배터리 사고 전체를 포함하고 있지는 않지만, 폐배터리의 보관, 운반, 파쇄의 작업 중에 화재가 빈번하게 발생하는 것을 확인할 수 있었다. 따라서, 폐기물 처리 및 폐배터리 재활용 사업장에서는 해당 공정에 대해 별도의 안전관리방안을 마련할 필요가 있는 것으로 판단되었다.

〈표 III-4〉 국내 폐배터리 관련 화재·폭발 사고사례(2019~2025.6)

연번	일자	사고내용
1	2025.6.15.	전기차 배터리 재생공장에서 화재 발생
2	2024.8.22.	산업용 배터리 도매 창고에서 지게차로 배터리를 옮기는 작업 도중 배터리를 바닥에 떨어뜨리며 화재와 함께 폭발사고 발생
3	2024.7.10.	배터리 재활용 공장 주차장에 쌓아둔 폐배터리에서 화재 발생 (NCM 배터리 양극재 1톤이 불에 탐, 수분 침투에 의한 단락으로 추정)
4	2024.6.9.	고물상 폐기물 속에 있던 폐배터리가 손상돼 발화하면서 화재 발생
5	2024.6.18.	폐가구 야적장 폐가구 더미에 있던 리튬폴리머 배터리팩이 직사광선에 장시간 노출돼 폭발하면서 화재 발생
6	2024.12.18.	고물상 공터에 보관해 둔 폐휴대폰 더미에서 화재 발생
7	2024.10.7.	폐배터리 재활용 업체에 쌓여 있던 리튬이온배터리에서 열폭주 현상이 생기면서 화재 발생
8	2024.1.21.	폐기물 재활용업체에서 리튬 폐배터리를 파쇄하던 중 화재 발생
9	2024	차량의 폐배터리를 창고로 옮겨 내려놓는 작업을 하던 중 배터리 폭발
10	2023.6.15.	재활용 공장에서 폐배터리 파쇄 작업 2시간 후 화재 발생
11	2023.4.	오피스텔 건물 1층에 보관 중이던 페리튬코인전지 더미에서 폭발과 함께 화재 발생
12	2023.12.4.	페리튬이온배터리를 운반하던 5톤 트럭에서 화재 발생(배터리 중 한 개의 분리막 파손으로 열폭주 발생)
13	2021.9.26.	폐배터리 파·분쇄기에서 2차전지 양극재 스크랩 투입 중 미상의 원인에 의해 화재 발생
14	2020.4.20.	배터리 재활용 업체에서 폐배터리 분리 과정 중 연쇄 폭발 발생
15	2019	전기자동차 폐배터리를 운반하던 화물차에서 화재 발생

#### 4. 블랙매스의 화재·폭발 위험성에 대한 문헌 검토

Chen Huang et al.의 연구<sup>28)</sup>에 따르면, 서로 다른 재활용 공장에서 채취한 네 종의 블랙매스 시료에 대해 20 L 용기의 분진폭발 시험을 수행한 결과, 10 kJ 점화 에너지에서는 의미 있는 폭발압력이 생성되지 않았으나, 20 kJ에서 6 bar를 넘는 폭발압력이 관측되었다.

Dejian Wu et al.의 연구<sup>29)</sup>에서는, 블랙 매스 시료 4종에 대해 분진 폭발 특성 시험 결과 폭발은 발생하지 않았으나, Greuer 오븐을 이용한 자기발화 시험 결과 2개의 시료에서 장시간훈소(smoldering) 화재가 발생하였으며, 독성 가스 및 수소와 같은 가연성 가스가 방출되었음을 보고하였다.

우리 연구원에서 실시한 폐배터리 재활용 공정의 양극재 분진에 대한 화재 폭발 위험성 평가<sup>30)</sup>에 따르면, 폐배터리 재활용 공장의 분쇄기 및 집진기에서 채취한 양극재 분말의 최대폭발압력은 각각 5.7 bar, 5.5 bar이고, 분진 폭발지수는 34 bar·m/s, 35 bar·m/s로 폭발 등급이 St 1(폭발에 의한 위험성이 약한/보통 분진)에 해당되는 것을 확인한 바 있다.

위의 문헌에 따른 연구 및 시험 결과를 요약하면, 폐배터리 블랙매스는 일정 분진 농도에서 착화 시 폭발 가능성이 충분히 있는 것으로 예상된다. 또한 고온의 환경에서 자연발화하여 화재를 일으킬 위험성도 있는 것으로 추정된다.

28) Chen Huang, Andrei N. Lipatnikov, Cecilia Löfström, Nijaz Smajovic, Leena Andersson, Abdelrahman Ismail. Experimental investigation of dust explosions with a focus on black mass in battery recycling. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*. 2025:94, 105526

29) Dejian Wu, Xuan Wang, Tom Segers, Jens Hack, Frederik Norman. Smoldering Fire and Explosion Hazards of Black Mass in the Lithium-ion Battery Recycling Industry. *ISFEH* 11. 2025

30) 한우섭, 김형욱, 서동현, 임진호, 최이락, 이준영. 화학사고 예방 및 원인규명을 위한 폐배터리 재생 공정의 양극재 분진 화재·폭발 위험성평가. 안전보건공단 산업안전보건연구원. 2020

폐배터리 블랙매스의 화재·폭발 위험성 평가

## Ⅲ. 시험장비 및 방법





### Ⅲ. 시험장비 및 방법

#### 1. 입도분석(Particle size analysis)

입도분석장치(Particle size analysis)는 일정한 부피의 에멀전(Emulsion)이나 분말(Powder) 상태의 시료에 대하여 입도 및 입도분포를 측정하는 분석 장비이다. 상업적으로 생산되어 사용되고 있는 입도분석기는 분석 원리에 따라 크게 현미경법, 침강법, 광산란법(Laser scattering)의 세 분류로 나눌 수 있다. 또한 시료의 분산 상태에 따라 습식과 건식으로 나눌 수 있는데 습식은 물, 알코올과 같은 액상의 매질에 측정하고자 하는 물질을 분산시켜 분석하는 방법이며 건식은 압축공기 혹은 진공으로 분진 형태의 시료를 부유시켜 측정하는 방법이다.

본 시험에 사용된 시험장비(LS 13320)는 광산란법에 적합하도록 설계되어 있으며 건식 방식으로 시료를 투입한다. 광산란법은 시료 입자들에 의해 산란한 빛의 패턴을 측정하여 입자 크기 및 분포를 측정하는 방법이다. 시료를 투입하여 적절한 농도의 시료가 순환하는 cell에 레이저를 투사하면 이 레이저는 입자 표면에서 산란하게 되고, 수십 개의 검출기(각각의 검출기는 고유의 각도 값을 가짐)가 산란하는 레이저 빛의 각도를 측정하게 되며 이를 통해 입자의 크기 및 분포를 측정하게 된다.

##### 1) 시험장비

[그림 III-1]에서와 같이 시험장비는 ISO 13320-1의 광산란법(Laser Scattering Method)에 적합하도록 설계되었으며 건식 방법으로 시료를 투입하게 되어 있다.

- 장비명 : Beckman Coulter LS 13320 (Dry powder system)

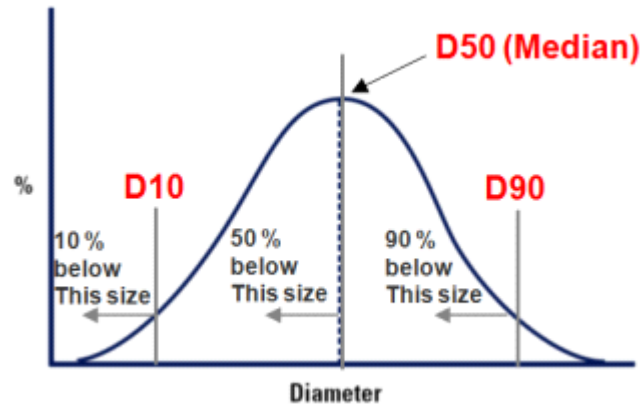
- 구성 : 렌즈, 검출기 등이 내부에 장착된 본체와 시료투입부로 구성
- 측정범위 : 0.4 ~ 2,000  $\mu\text{m}$



[그림 III-1] 입도분석기

## 2) 시험방법

- 시험 규격 : KS A ISO 13320 (입자 크기 분석-레이저 회절법- 제1부: 일반원리)
- 시험 절차 : 진공으로 분진 형태의 시료를 부유시켜 측정하는 건식 방식으로 시료를 투입하여 측정하며, 시험 결과는 입자를 구형으로 가정하여 평균 입경을 산출한다.
- 결과 평가 : 총 3회 측정하여 결과값에 대하여 통계적 처리 절차를 거쳐 최종 입도값으로 결정한다. 또한 시험 결과는 입자를 구형으로 가정하여 입자크기(D10, D50, D90)를 산출하였으며, 입도분석 그래프 해석 방법을 [그림 III-2]에 나타내었다.



비고) D10 : 전체 분포상에서 10 %일 때의 입도  
D50 : 전체 분포상에서 50 %일 때의 입도  
D90 : 전체 분포상에서 90 %일 때의 입도

[그림 Ⅲ-2] 입도분석 그래프

## 2. 열중량분석 시험

열분석이란 물질의 물리적 변수(Physical parameter)를 온도의 함수로 나타내는 분석 방법이다. 즉 물질의 온도를 일정하게 변화시키에 따라 나타나는 열적 특성 변화를 분석하는 것이다. 이 때 어떤 물리적 변수의 변화를 볼 것인가에 따라 여러 가지 방법들이 있으며 대표적인 방법들은 <표 III-1>과 같다. 본 시험에서는 TGA를 이용한 열중량분석을 실시하였다.

<표 III-1> 열분석 측정방법의 종류

측정법	관측량	기호	단위
DTA(Differential thermal analysis)	온도차	$\Delta T$	K
DSC(Differential scanning calorimeter)	열유속	$\Delta q$	Joule/s=Watt
TGA(Thermo gravimetric analysis)	중량	g(%)	g
TMA(Thermo mechanical analysis)	길이	$\Delta L(\%)$	m

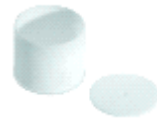
열중량분석기(TGA, Thermo Gravimetric Analysis)는 일정한 속도로 온도를 변화시켰을 때의 시료의 질량변화를 시간이나 온도의 함수로써 측정한다. 시료의 질량변화는 증발이나 가스를 생성하는 화학반응 등에 의해 발생하게 되며, 저울(microbalance)에 의해 연속적으로 측정된다. TGA에 의한 질량-온도 곡선을 이용해 온도변화에 따른 질소, 산소, 공기 등의 분위기하에서 분해 거동을 관찰할 수 있으며, 시료의 열안정성 및 휘발성 물질이나 첨가제들의 함량 및 조성 비율 등을 알 수 있다. TGA는 산소가 결합하는 산화나 가스가 방출되는 열분해와 같은 온도증가에 따른 질량 변화가 일어나는 물질에 적용할 수 있다. 시료준비 과정에서 휘발될 수 있는 끓는점이 낮은 물질은 측정이 불가하며, 측정 가능한 시료의 최대량은 900  $\mu$ 로 매우 소량이기 때문에 불균일 혼합물의 경우 측정 결과의 재현성에 영향을 줄 수 있다.

### 1) 시험장비

열중량분석기는 스위스의 METTLER TOLEDO에서 제작한 시험장비(모델명 TGA/DSC3+)로 [그림 III-3]에 나타내었다. TGA는 가열로(Furnace), 저울, 시료의 온도를 측정할 수 있는 TGA 센서, 샘플 로봇으로 구성된 본체와 냉각장치로 구성되어 있고 사양은 <표 III-2>와 같다.



(a) 열중량분석기(TGA)



(b) alumina crucible



(c) TGA/SDTA 센서

[그림 III-3] TGA 장비

<표 III-2> TGA 사양

항목	사양
온도 범위	(RT ~ 1,100) °C
온도 정밀도	± 0.2 K
저울 측정 범위	≤ 1 g
Balance resolution	0.1 µg
Calorimetric resolution	0.5 mW
Sample volume	900 µl

## 2) 시험방법

시료물질의 양을 약 (15 ~ 20) mg을 분취하여 alumina(Aluminum oxide) 재질의 open pan에 시료를 담아 저울에 올려놓은 후, 공기 분위기 (유량 50 m/min)에서 10 °C/min의 승온속도로 (30 ~ 800) °C의 온도범위에서 측정하였다.

### 3. 분진폭발 특성 시험

가연성 분진을 취급, 가공, 또는 제조하는 경우에는 언제든지 폭발 위험성이 존재한다. 분진폭발 위험성의 크고 작음은 분진의 형태와 가공, 제조 등의 방법에 따라 달라진다. 분진폭발의 위험성평가와 예방 대책은 아래와 같은 시험평가 결과를 기초로 하여 수립된다.

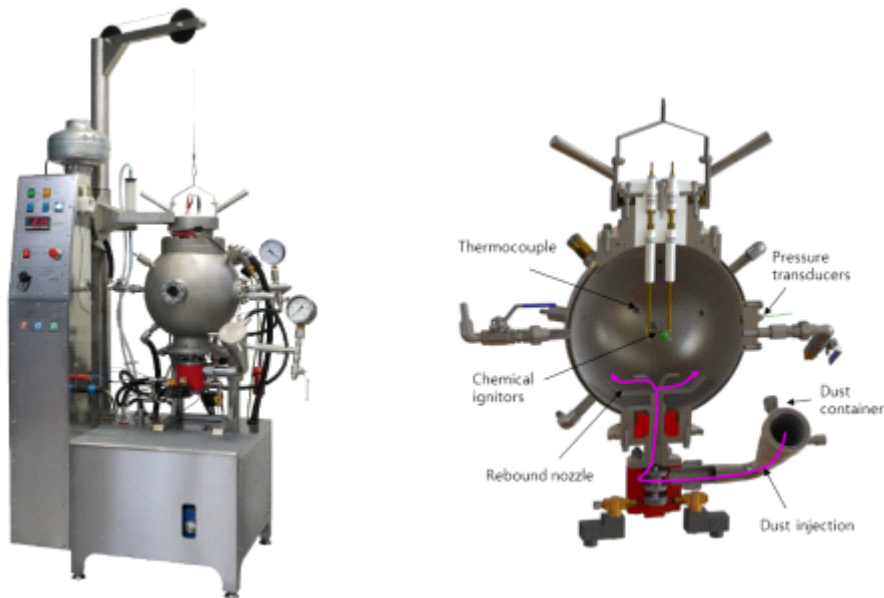
부유분진의 폭발 특성치는 폭발성(Explosibility), 최대폭발압력( $P_{max}$ ), 분진폭발지수( $K_{st}$ ), 폭발하한농도(LEL), 최소산소농도(LOC) 등이 있다. 분진 폭발 특성치 측정을 위한 국제 표준의 시험장비는 1 m<sup>3</sup> vessel과 20-L sphere의 두 가지 장비가 있으며, 최근에는 편리하고 비용이 적게 드는 20 liter sphere test apparatus를 많이 사용하고 있다. 또한 분진폭발 특성값의 일부를 사전시험(Screening test)할 수 있는 장비로서 개량 하트만 장치(modified hartmann apparatus)가 사용되고 있다. 본 평가에서는 20-Liter Sphere Apparatus를 이용한 분진폭발특성 시험을 실시하였다.

[그림 III-4]에서 밀폐된 20-L의 구형 용기로 측정할 수 있는 분진/공기 혼합물의 폭발파라미터는 분진 폭발성 (Dust Explosibility), 폭발하한계 (Low explosion limit, LEL), 최대폭발압력(Maximum explosion overpressure,  $P_{max}$ ), 최대폭발계수(Maximum explosion constant,  $K_{max}$ ), 분진폭발지수(Dust explosion index,  $K_{st}$ ), 한계산소농도(Limiting oxygen concentration, LOC) 등이 있다.

분진 분사압력, 점화지연시간은 시험항목 및 시험규격에 따라 설정할 수 있으며, 분진 폭발을 위한 점화원으로는 화학점화기(chemical ignitor)를 사용한다. 용기 내부의 온도는 폭발 특성치에 영향을 주는 인자이므로 용기 내부 온도가 시험조건을 유지할 수 있도록 별도의 냉각유닛과 온도조절장치를 사용한다.

## 1) 시험장비

- (1) 장비명 : 20 Liter Sphere Apparatus (SPD 2.3)
- (2) 제작사: ANKO Trading Ltd. (Poland)
- (3) 설계압력: 57.2 bar
- (4) 운전압력: (0~40) bar
- (5) 장비구성
  - 20-Liter spherical Vessel
  - Control unit, Ignition cable, gas supply panel
  - 600ml dust chamber
  - Top head, Top head lift
  - Dust explosion plotter Software (Ver.2.1.9.5)



[그림 III-4] 20L Sphere Apparatus

## 2) 시험방법

부유분진의 최대폭발압력( $P_{max}$ ), 분진폭발지수( $K_{st}$ )를 산출하기 위한 최대압력상승속도( $(dP/dt)_{max}$ ), 폭발하한계(LEL)는 20-Liter Sphere Apparatus로 측정한다. 일정 농도의 분진을 600 ml의 분진 컨테이너(Dust container)에 넣고 20 bar의 공기를 불어 넣어 분진 컨테이너에서 혼합시키고, 밸브를 순간적으로 열어 분진/공기 혼합물을 20 L 구형 용기 내에 부유·분산시킨 후에 두 전극 사이로 전압을 인가하여 화학점화기를 폭발시킨다.

이러한 장치는 과압 및 압력상승속도를 기반으로 폭발성 매개변수를 결정하는 데 사용되기 때문에 폐쇄 시스템으로 구성되어 있다. 공기로 가압되고 분진은 분진 컨테이너와 밸브를 통해 20 L 구형 용기에서 분산되고 중앙에 있는 화학점화기에 의해 점화된다.

실험적인 연구결과에 의하면, 최대폭발압력은 측정용기의 부피가 20 L 이상인 경우 폭발 용기의 부피에 영향을 받지 않고 일정한 것으로 밝혀졌다. 즉, 해당 분진의 폭발 시 발생하는 최대압력은 폭발이 이루어지는 용기의 부피가 20 L 이상이라면 항상 같은 값이 측정된다는 것을 의미한다.

다만, 1 m<sup>3</sup> 시험장비에 비해 20 L 장비의 부피가 작기 때문에 5.5bar 이상의 폭발압력은 냉각 효과를, 5.5 미만의 폭발압력은 화학 점화기 자체로 인한 압력 효과를 고려한 보정값을 EN 14034-1에 따라 다음과 같이 산출한다.

- (1)  $\geq 5.5$  bar인 폭발 압력  $P_{ex}$  의 보정값  $P_m$

$$P_m = 0.775 \cdot P_{ex}^{1.15} \text{ [bar]}$$

- (2)  $< 5.5$  bar인 폭발 압력  $P_{ex}$  의 보정값  $P_m$

$$P_m = \frac{5.5 \cdot (P_{ex} - P_{ci})}{(5.5 - P_{ci})} \text{ [bar]}$$

$$P_{ci} = \frac{1.6 \cdot E_i}{10,000} \text{ [bar]}$$

여기서,

$P_{ci}$  화학 점화기로 인한 압력 [bar]

$E_i$  점화 에너지 [J]

(2)의 계산식에서 볼 수 있듯이 10k J의 화학 점화기( $E_i = 10,000$  J)로 5.5 bar 미만의 폭발압력  $P_{ex}$  발생 시 ~1.6 bar까지의 폭발압력  $P_{ex}$ 는 화학 점화기 자체만으로 발생한 압력으로 간주되어  $P_m$ 은 0.0 bar로 산출된다.

점화기의 폭발 후에는 해당 농도에서의 분진/공기 혼합물의 폭발 여부를 관찰하고, 분진폭발에 따른 최대폭발압력, 최대압력상승속도 및 폭발하한계를 측정한다. 화학점화기는 최대폭발압력 및 최대폭발압력상승속도 측정 시에는 10 kJ (5 kJ × 2개)을 사용하고 폭발하한계 측정 시에는 2 kJ (1 kJ × 2개)을 사용한다. 점화지연시간(Ignition delay time,  $T_v$ )은 60 ms로 설정한다. 다양한 분진농도 범위의 반복 시험을 통하여 폭발성, 최대폭발압력, 최대폭발압력상승속도, 폭발하한계 등의 폭발 파라미터를 측정한다. 분진폭발 특성 시험은 <표 III-3>의 국제 시험규격에서 정한 방법을 따른다.

**<표 III-3> 분진폭발 특성 시험에 적용되는 국제 시험규격**

시험항목	규격번호 및 규격명
$P_{max}$	BS EN 14034-1:2004+A1:2011 Determination of explosion characteristics of dust clouds-Part 1 : Determination of the maximum explosion pressure $P_{max}$ of dust clouds
$(dP/dt)_{max}$	BS EN 14034-2:2006+A1:2011 Determination of explosion characteristics of dust clouds-Part 2 : Determination of the maximum rate of explosion pressure rise $(dP/dt)_{max}$ of dust clouds
LEL	BS EN 14034-3:2006+A1:2011 Determination of explosion characteristics of dust clouds-Part 3 : Determination of the lower explosion limit LEL of dust clouds

## 4. 최소점화에너지 측정 시험

분진 취급, 가공 및 저장 등의 공정에 대한 위험성평가를 위해서는 최소점화에너지에 대한 이해는 필수적이다. 이 값은 분진폭발의 위험성 예방 수단의 범위와 비용을 결정할 수 있게 해준다. 최소점화에너지(MIE)는 상온/상압에서 분진/공기 혼합물을 점화시킬 수 있는 가장 낮은 커패시터 방전 에너지로 설명할 수 있다. 부유분진의 최소점화에너지를 측정하기 위한 장비는 전 세계적으로 표준화된 장비가 사용되고 있으며, 대표적으로는 스위스 Kühner사의 MIKE 3와 폴란드 ANKO사의 MINOR 3.3 등이 있다.

최소점화에너지(MIE)는 일반적으로 분진이 점화되지 않는 가장 높은 에너지와 점화시킬 수 있는 가장 낮은 에너지의 범위로써 표현된다(No ignition < MIE < Ignition). 최소점화에너지 측정값에 영향을 주는 인자는 인덕턴스(Inductance in the discharge circuit), 난류의 강도(Turbulence intensity), 입도분포, 농도, 온도, 수분 함량 등이 있다. 일반적으로 최소점화에너지는 인덕턴스 존재 하에서 얻어지나 정전기 방전에 의한 위험성평가를 위해서는 인덕턴스가 없는 상태에서 최소점화에너지를 측정하여야 한다. 즉, 최소점화에너지는 인덕턴스가 존재할 때 일반적으로 더 작다. 또한 최소점화에너지 측정은 분진이 점화될 수 있는 최적의 농도와 난류의 강도를 고려하여야 하므로 각 변수를 변화시키면서 반복 시험을 하여야 한다.

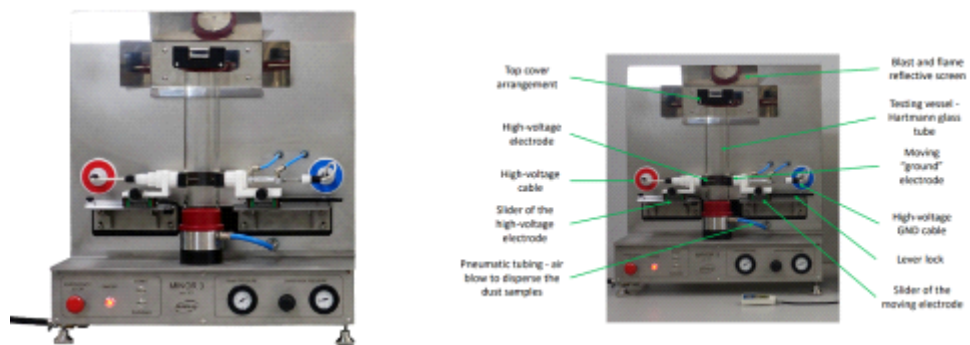
### 1) 시험 장비

최소점화에너지 측정장치는 [그림 III-5]와 같이 부유분진(분진/공기 혼합물)의 점화에 필요한 최소의 에너지를 측정하는 장비이다. 폭발용기는 1.2 L 용기의 강화유리 재질인 Hartmann 튜브를 사용하며, 튜브에서의 분진 분사 시스템은 시료가 공기 중에 부유 및 분산되도록 고안된 버섯모양의 형태를 이

루고 있다. 7 bar의 압축공기를 사용하여 분산된 분진을 폭발용기 튜브의 두 전극 사이의 스파크를 사용하여 유리관 실린더 내부에서 착화되는 화염의 전파 모습을 통하여 점화 여부를 판정할 수가 있다.

분진/공기혼합물은 분진 조건에 따라 10 mJ보다 낮은 값에서도 MIE값을 갖는데, Minor 3.3은 1 mJ의 에너지 값에서도 측정할 수 있다. Minor 3.3에서는 Hartmann 튜브와 커패시터 방전 기구를 바로 연결할 수 있게 되어 있으며, 고압 유닛과 폭발용기가 같은 장치 내에 구성된 일체형 장치로 구성되어 있다.

- (1) 장비명 : Minor 3.3
- (2) 제작사 : ANKO Trading Ltd. (폴란드)
- (3) Energy Range : 1 mJ ~ 1,000 mJ
- (4) With an inductance in the discharge circuit :  $L = 1$  [mH]
- (5) Without an inductance in the discharge circuit :  $L = 0$  [mH]



[그림 III-5] 최소점화에너지 측정 장비

## 2) 시험방법

일정 농도의 분진을 튜브에 넣고 압축공기로 분사시켜 해당 분진을 점화시킬 수 있을 정도의 에너지를 가하여 점화를 확인한 후 해당 농도에서 10회 이상 점화가 이루어지지 않을 때까지 에너지를 줄이면서 시험을 반복한다. 이와 같은 시험을 점화가 일어나지 않는 최소농도와 최대농도가 관측될 때까지 반복하여 해당 물질의 최소점화에너지 범위를 측정한다. 또한 최소점화에너지는 난류의 강도에 영향을 받으므로 다양한 점화지연시간으로 위와 같은 시험을 실시하여야 정확한 최소점화에너지 범위를 측정할 수 있다. 부유분진에 점화에너지 제공을 위한 스파크(spark)는 에너지가 [1 mJ, 3 mJ, 10 mJ]일 경우에는 high-voltage relay로 발생시키며 [30 mJ, 100mJ, 300mJ, 1,000 mJ] 경우에는 moving electrode로 발생시킨다. 최소점화에너지 측정 시험은 EN 13821에서 정한 방법을 따른다.

※ 시험규격 : EN 13821:2002

“Potentially explosive atmospheres - Explosion prevention and protection  
- Determination of minimum ignition energy of dust/air mixtures”

## 5. 자연발화점 측정 시험

자연발화는 공기 중의 물질이 화염, 불꽃 등의 점화원과 직접적인 접촉 없이 주위로부터 충분한 에너지를 받아서 스스로 점화되는 현상을 말하며, 자연발화점은 자연발화 현상이 일어날 수 있는 최저 온도를 말한다. 일반적으로 자연발화의 발생 메커니즘은 열발화 이론에서 출발하며, 물질의 온도를 상승시키는 열원의 종류에 따라서 자연발화(spontaneous ignition), 자동발화(auto ignition), 자기발화(pyrophoric ignition)로 구분되기는 하나, 일반적으로 화재 폭발 특성과 관련되어 MSDS등에 기재되는 자연발화점은 외부에서 열원을 공급하면서 측정되는 물질의 최저발화온도를 의미한다. 본 평가에서 사용된 자연발화점 시험장비는 NF T 20-036(1985) 시험규격을 준용하는 측정 장비로써 규정된 크기(8 cm<sup>3</sup>)의 시료컵(cube)에 담겨진 시료를 온도가 조절되는 노(furnace)에 놓고, 노의 온도를 올려가면서 해당 시료의 자연발화 여부를 결정한다.

### 1) 시험장비

- (1) 장비명 : ZPA-3 Semiautomatic autoignition tester
- (2) 제작사 : Petrotest(독일)



[그림 Ⅲ-6] 자연발화점 시험장치

(3) 장비구성

가) 메인컨트롤러(Main controller)

- 노의 온도 조절 및 기록
- 측정을 위한 프로그램 선정 및 컨트롤 변수 설정

나) 오븐

컨트롤러에서 결정된 가열속도에 의해서 전기로를 가열함으로써 실질적으로 샘플이 투입되는 내부 플라스크(Flask)를 가열

다) 자동 샘플 투입기

## 2) 시험방법

자연발화점은 물질의 고유적인 성질이 아니며, 측정하고자 하는 시료의 성상, 산소농도, 시험장치 내의 용기 크기 및 가열 속도 등의 다양한 인자에 의해서 변화될 수 있다. 본 시험에서는 NF T 20-036(1985) 규격을 적용하여 자연발화점을 측정한다.

### (1) 시험 규격

NF T 20-036(1985) “Chemical products for industrial use determination of the relative temperature of the spontaneous flammability of solids”

### (2) 적용 대상

폭발성 물질이 아닌 고체 혹은 분체 (공기 중에서 산소와 결합하여 자연적으로 발화되는 물질은 적용 제외)

### (3) 주의사항

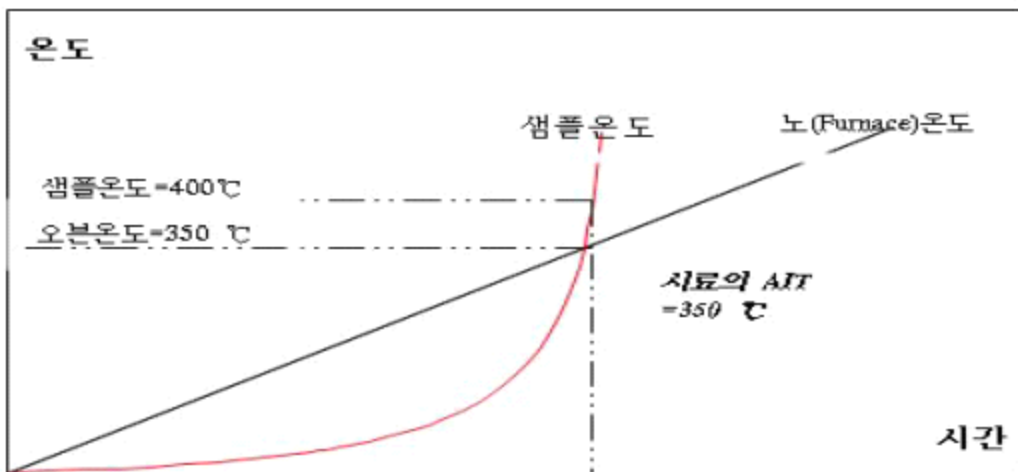
기본적으로 고체의 자연발화점은 시료의 입도 및 성상에 의해서도 영향을 받기 때문에 시험을 수행할 경우에는 의뢰된 형태 그대로의 시료를 사용하여야 하며 임의로 가공을 하지 않는다. 또한 시험 대상 시료는 망(mesh, 45 $\mu$ m)으로 제작된 시료컵에 담겨지기 때문에 시료의 입자크기가 작거나, 측정온도범위에서 용융 등에 의한 시료의 이탈 가능성을 사전에 확인하여야 한다.

(4) 시험 절차

열중량분석이나 시차주사열량분석 등의 열분석 결과를 토대로 하여 예상 발화점(E-IP)값을 추정한다. [그림 Ⅲ-7]에서와 같이 추정된 E-IP를 목표값으로 분당 0.5 °C/min 속도로 가열하여 샘플온도가 400 °C를 초과하는 시점에서의 노(furnace)의 온도를 해당 시료의 자연발화점으로 결정한다. 기본적으로 하나의 시료에 대해서 3단계의 시험을 수행하며, 각 시험결과는 다음의 반복 허용차를 만족하여야 한다. 반복성 최대허용편차에 들어오는 3회의 측정값에 대하여 통계적 절차를 거친 후 소수점이하 첫째자리로 절삭하여 해당 시료의 최종 자연발화점으로 결정

〈표 Ⅲ-4〉 자연발화점 반복허용오차

측정된 자연발화점(AIT) 값	반복허용오차(°C)
300 °C 미만	5
300 °C 이상	10



[그림 Ⅲ-7] 고체 자연발화점의 결정

폐배터리 블랙매스의 화재·폭발 위험성 평가

## IV. 결과 및 고찰





## IV. 결과 및 고찰

본 위험성평가에서는 폐배터리 전처리 공정에서 채취한 블랙매스, 집진기 분진에 대한 화재·폭발 시험 및 평가를 진행하였다. 각 시험에서 사용된 시료는 건조나 분쇄 등의 전처리는 실시하지 않고 시험하였다.

### 1. 입도분석 결과

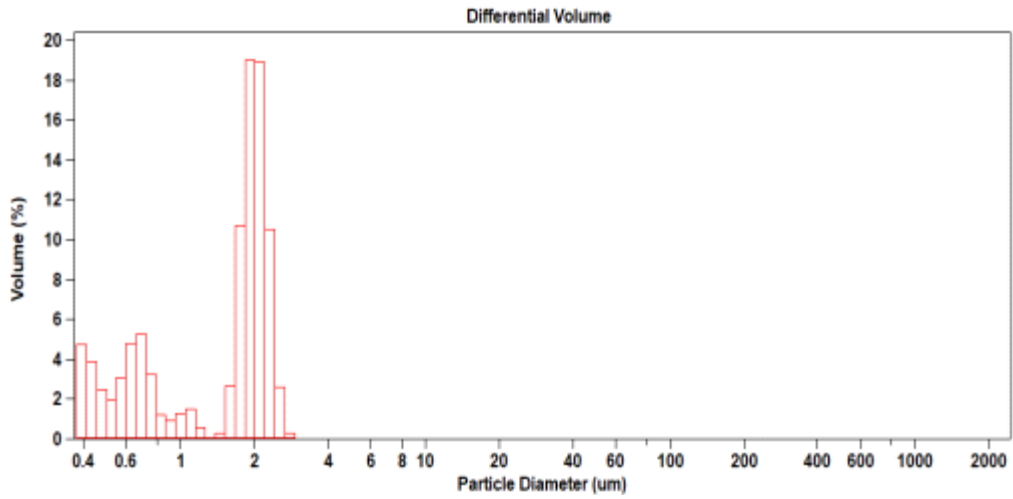
분진의 입도분포는 폭발 강도나 점화민감도 등의 분진폭발 특성에 큰 영향을 미치는 주요 인자로서 분진의 화재·폭발 위험성 평가에 있어서 기본적으로 측정되어야 한다. 일반적으로 입자 크기가 작을수록 폭발하한농도는 낮아지고 폭발압력은 증가하는 경향을 보인다. 본 평가에서는 레이저 회절법 원리를 이용한 건식 방식의 입도분석기를 사용하여 입도분포를 측정하였다.

체적(Volume equivalent sphere diameter)에 따른 입도분포 결과는 <표 IV-1>, [그림 IV-1]에서 [그림 IV-6]까지 나타내었다. 입자 지름(입경)  $d_{50}$ (중간값 : 체적 기준의 누적 도수분포가 50%일 때) 기준으로 블랙매스(A)는  $1.84 \mu\text{m}$ , 블랙매스(B)는  $1.75 \mu\text{m}$ , 블랙매스(C)는  $1.37 \mu\text{m}$ , 블랙매스(D)는  $1.69 \mu\text{m}$ , 블랙매스(E)는  $1.88 \mu\text{m}$ , 집진기 분진(F)는  $1.83 \mu\text{m}$ 이며,  $(0.38 \sim 2.66) \mu\text{m}$ 의 입도 범위를 보였다. 일반적으로 분진폭발과 관련된 입도의 평가는 체적평균값을 기준으로 표현하며, 문헌에 의하면 유기물질의 경우는 평균 입경이  $500 \mu\text{m}$  이하에서, 금속분진은  $100 \mu\text{m}$  이하에서 분진폭발의 위험성이 있는 것으로 알려져 있다. 평가 대상 시료 6종 모두 미세분진 수준으로 매우 작은 입자 크기를 가지고 있어 부유 가능성 및 분진폭발의 발생 위험성이 있다고 할 수 있다.

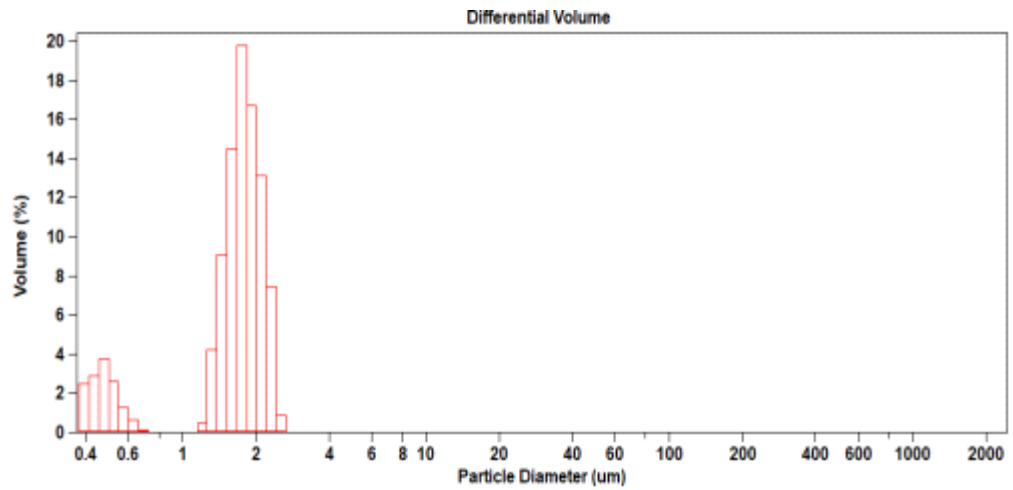
〈표 IV-1〉 입도분석 시험 결과

[단위 :  $\mu\text{m}$ ]

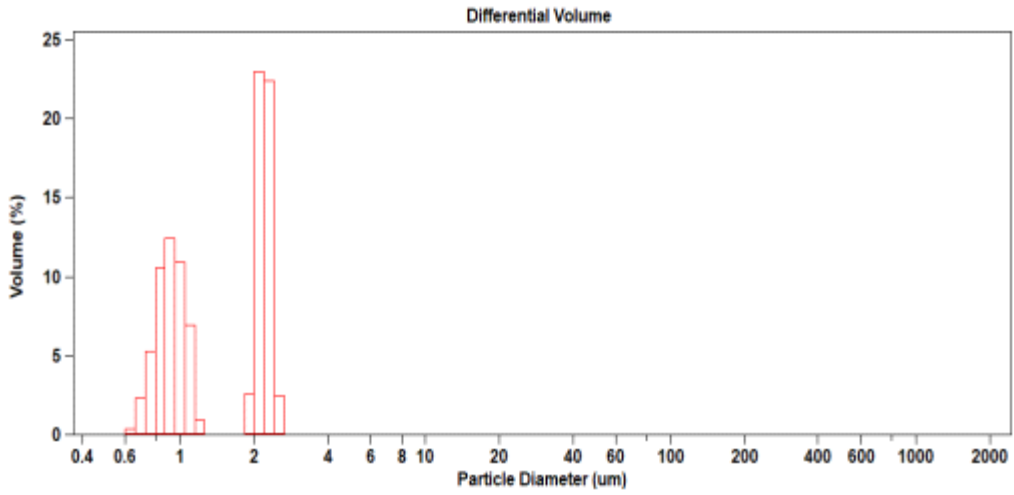
시료명	시험 결과			
		d <sub>10</sub>	d <sub>50</sub>	d <sub>90</sub>
블랙매스(A)	1회	0.512	1.839	2.271
	2회	0.481	1.839	2.275
	3회	0.473	1.845	2.278
	평균	<b>0.489</b>	<b>1.841</b>	<b>2.275</b>
블랙매스(B)	1회	0.512	1.735	2.183
	2회	0.5781	1.73	2.191
	3회	0.537	1.772	2.197
	평균	<b>0.542</b>	<b>1.746</b>	<b>2.190</b>
블랙매스(C)	1회	0.787	1.132	2.347
	2회	0.806	1.127	2.346
	3회	0.807	1.858	2.35
	평균	<b>0.800</b>	<b>1.372</b>	<b>2.348</b>
블랙매스(D)	1회	0.571	1.751	2.217
	2회	0.485	1.664	2.179
	3회	0.476	1.654	2.173
	평균	<b>0.511</b>	<b>1.690</b>	<b>2.190</b>
블랙매스(E)	1회	0.561	1.885	2.295
	2회	0.583	1.869	2.282
	3회	0.579	1.879	2.29
	평균	<b>0.574</b>	<b>1.878</b>	<b>2.289</b>
집진기 분진(F)	1회	0.509	1.679	2.168
	2회	0.588	1.915	2.309
	3회	0.54	1.89	2.298
	평균	<b>0.546</b>	<b>1.828</b>	<b>2.258</b>



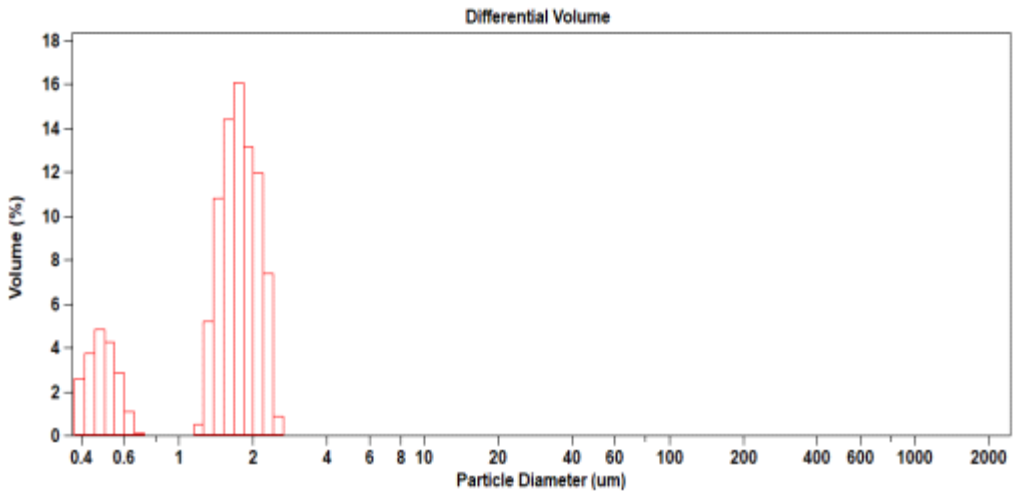
[그림 IV-1] 블랙매스(A) 입도분석(부피 기준)



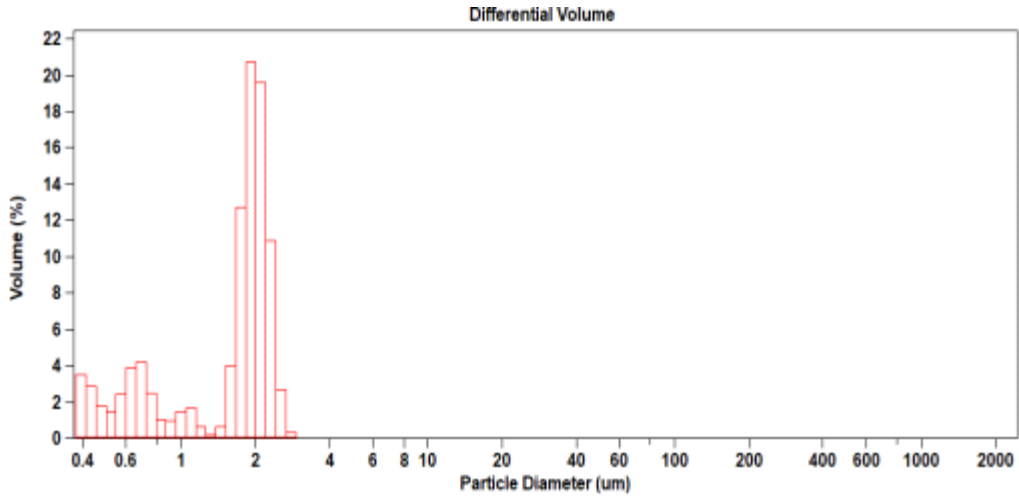
[그림 IV-2] 블랙매스(B) 입도분석(부피 기준)



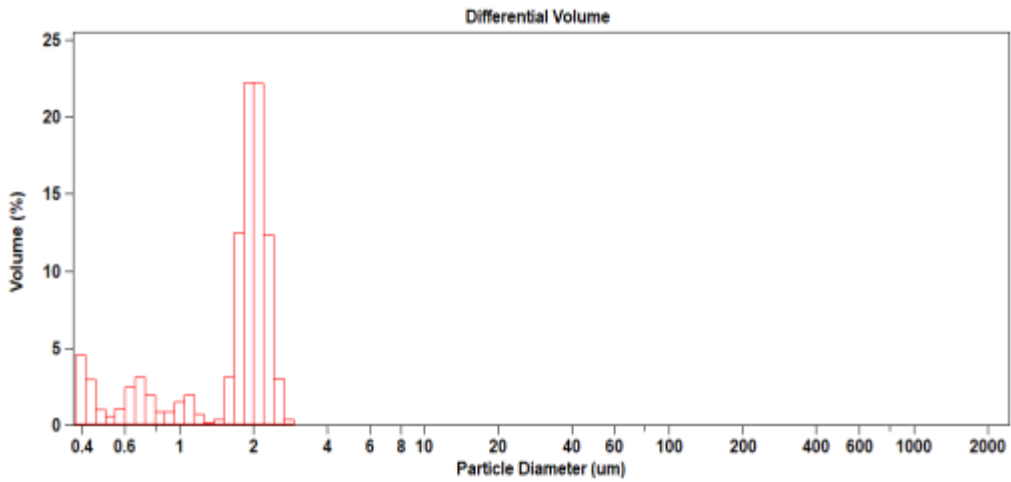
[그림 IV-3] 블랙매스(C) 입도분석(부피 기준)



[그림 IV-4] 블랙매스(D) 입도분석(부피 기준)



[그림 IV-5] 블랙매스(E) 입도분석(부피 기준)



[그림 IV-6] 집진기 분진(F) 입도분석(부피 기준)

## 2. 열중량분석 결과

공기분위기에서 10℃/min의 승온속도로 (30~800) ℃의 범위로 가열한 결과를 <표 IV-2>에 정리하였다. 상단의 TGA 곡선은 온도변화에 대한 시료의 질량 변화를 나타낸 것이며, 하단의 DTG(Derivative ThermoGravimetry) 곡선은 TGA 곡선을 미분한 값을 플롯한 곡선으로 각 곡선은 분해 반응의 단계별 피크들로 이루어지며, peak 온도는 중량감소 최대속도를 나타내는 온도이다.

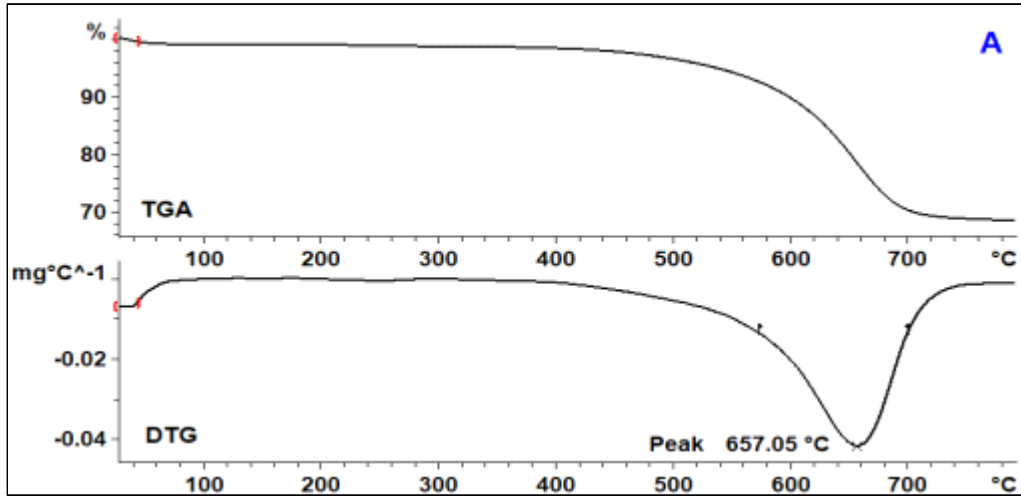
블랙매스(A)의 경우, 100 ℃ 이하에서 1.2%의 질량감소를 보였으며 이는 수분 및 잔류 저비점 유기물질의 증발로 인한 것으로 보이며, 주된 질량감소 구간은 (402~768) ℃로 흑연/카본블랙의 산화연소로 인한 질량감소로 추정된다.

블랙매스(B)의 경우 (188~542) ℃범위에서 블랙매스 내 다양한 물질(바인더, 유기전해질 등)의 산화분해로 완만한 질량감소를 보였다. 블랙매스(C)의 경우, 주된 질량감소 구간은 (186~402) ℃로 13%의 질량감소를 보였으며, 바인더, 유기전해질 등의 분해로 인한 것으로 추정된다. 블랙매스(D)의 경우 (상온~129) ℃ 구간에서 질량이 약 1% 감소하였으며, 이는 시료 내 수분 및 잔류 저비점 유기물질의 증발로 분석할 수 있다. 이후의 온도에서는 완만한 질량감소가 지속되며 큰 질량감소는 관찰되지 않았다. 블랙매스(E)와 집진기 분진(F)의 경우 유사한 경향을 보였으며, 약 474 ℃ 이하에서는 질량 변화가 거의 나타나지 않았으며, 약 567 ℃부터 급격한 질량변화가 시작되면서 (32~37) %의 질량이 감소되었다. 이 구간에서는 흑연/카본블랙의 산화연소로 인한 것으로 볼 수 있다.

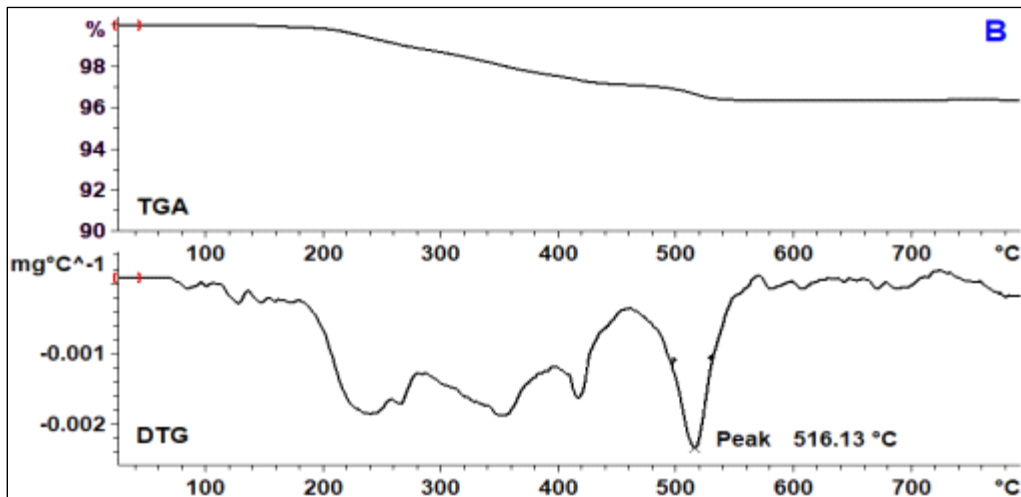
정리하면, 블랙매스(A), 블랙매스(E) 및 집진기 분진(F)는 탄소 함량(30% 또는 이상)이 많은 블랙매스로 볼 수 있으며, 블랙매스(B)는 바인더, 전해질과 일부 소량의 탄소를 구성한 것으로 볼 수 있다. 블랙매스(C)는 탄소 함유량이 매우 적고 바인더나 전해질 위주로 구성된 물질로 추정할 수 있으며, 블랙매스(D)는 저온에서 나타난 소량의 전해질, 바인더 등 외에 탄소 성분이 거의 없이 무기성분으로 구성된 것으로 판단된다.

〈표 IV-2〉 시료별 열중량분석(TGA) 결과 요약

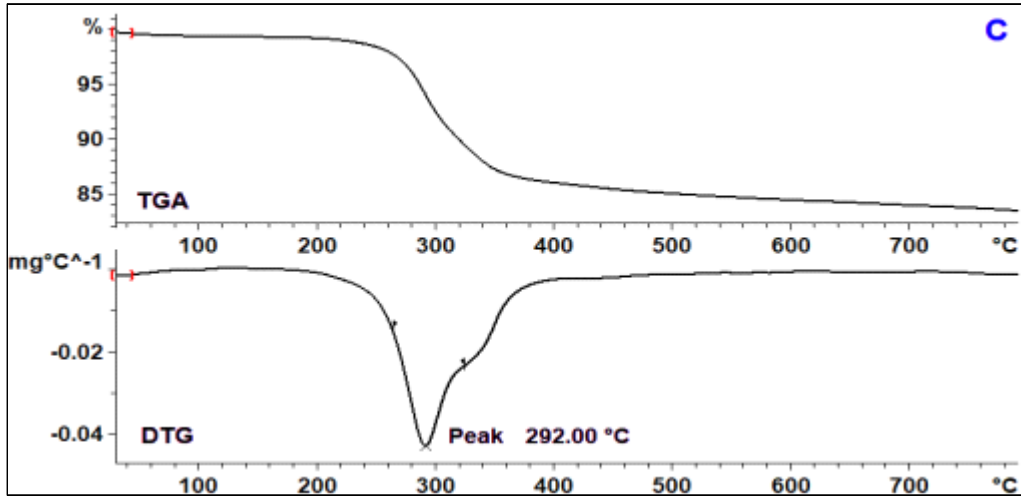
시료명	step	온도범위 [°C]	질량변화율 [wt %]
블랙매스(A)	1	30 ~ 100	(-) 1.2
	2	402 ~ 768	(-) 30 (residue 68%)
블랙매스(B)	1	188 ~ 542	(-) 3.5 (residue 96%)
블랙매스(C)	1	30 ~ 100	(-) 0.4
	2	186 ~ 402	(-) 13
	3	403 ~ 800	(-) 2.5 (residue 83%)
블랙매스(D)	1	27 ~ 86	(-) 0.5
	2	86 ~ 129	(-) 0.5
	3	249 ~ 303	(-) 0.2 (residue 99%)
블랙매스(E)	1	473 ~ 568	(-) 2.6
	2	569 ~ 766	(-) 32 (residue 66%)
집진기 분진(F)	1	474 ~ 567	(-) 2.5
	2	567 ~ 760	(-) 37 (residue 60%)



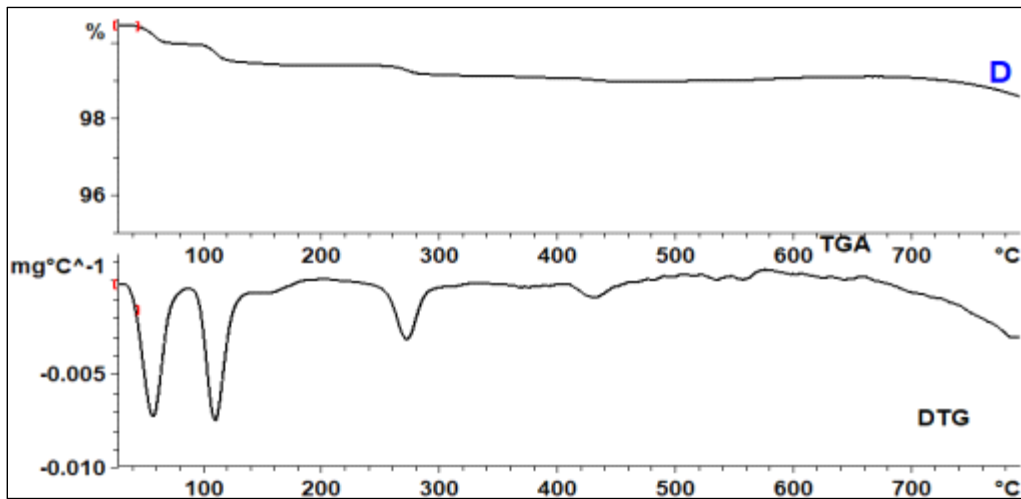
[그림 IV-7] 블랙매스(A)의 TGA 및 DTG 곡선



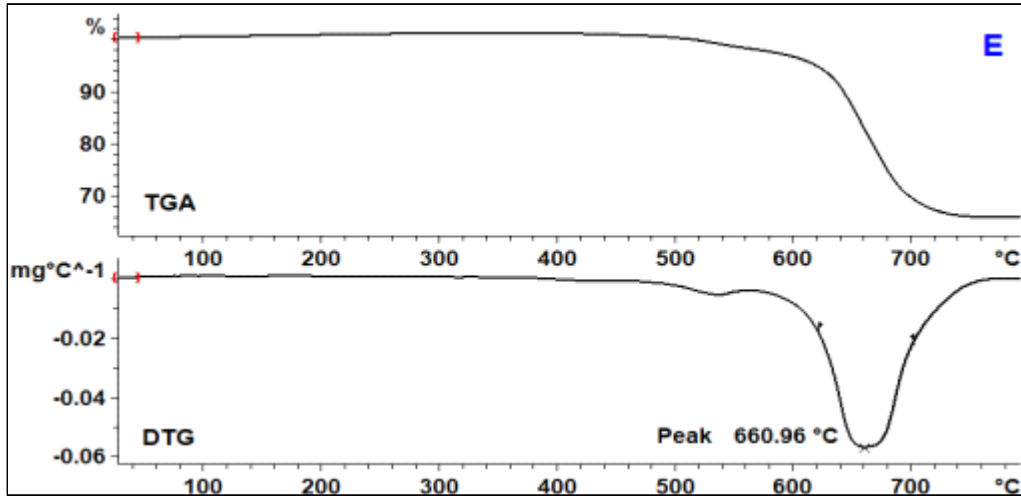
[그림 IV-8] 블랙매스(B)의 TGA 및 DTG 곡선



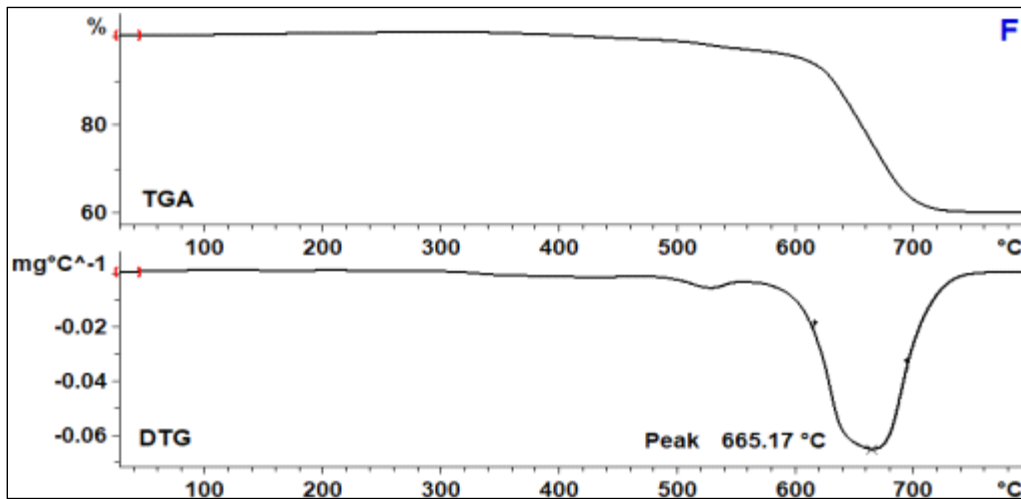
[그림 IV-9] 블랙매스(C)의 TGA 및 DTG 곡선



[그림 IV-10] 블랙매스(D)의 TGA 및 DTG 곡선



[그림 IV-11] 블랙매스(E)의 TGA 및 DTG 곡선



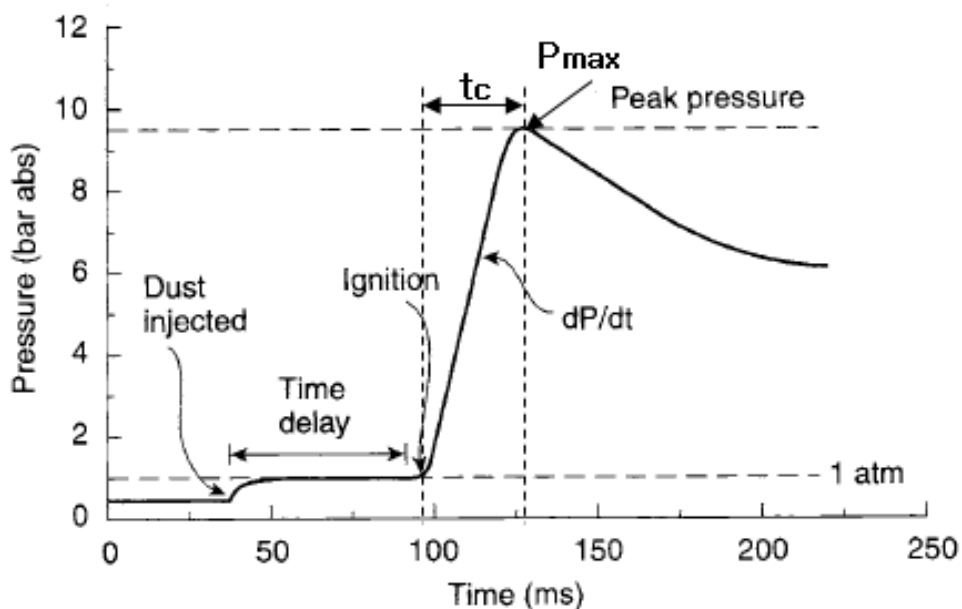
[그림 IV-12] 집진기 분진(F)의 TGA 및 DTG 곡선

### 3. 분진폭발 특성 분석 결과

#### 1) 최대폭발압력( $P_{max}$ )

블랙매스과 집진기 분진의 최대폭발압력( $P_{max}$ )을 측정하기 위해 20 L Sphere Apparatus (SPD 2.3)를 사용하였다. 표준 시험 절차에 따라 20 L 용기 내부의 초기 온도는 20 °C, 초기 압력은 101.3 kPa(대기압)으로 설정하고, 60ms의 점화지연시간, 10 kJ의 점화에너지로 125 g/m<sup>3</sup>에서 1,500 g/m<sup>3</sup>의 농도 범위에서 농도를 변화시키며 폭발압력을 측정하였다.

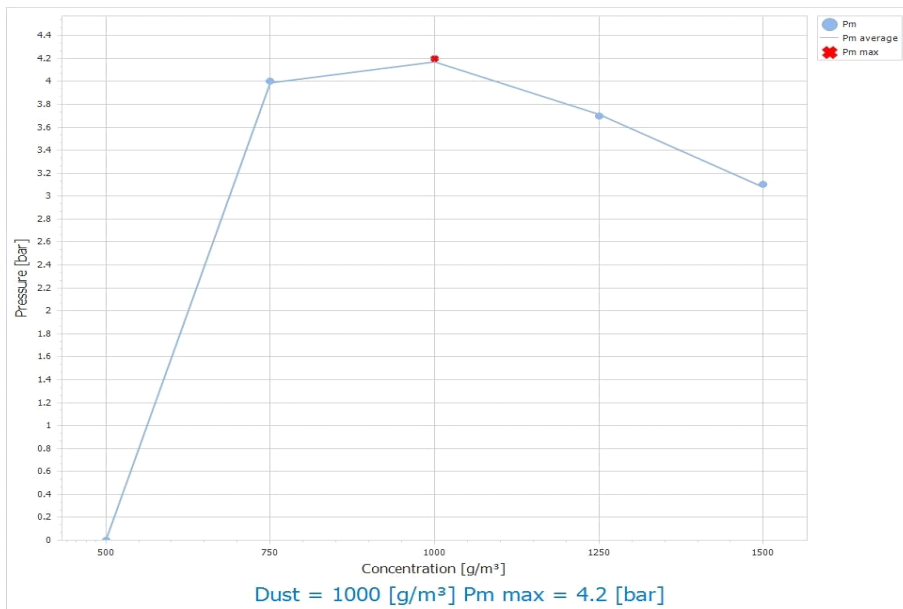
분진폭발 시험장치로부터 발생하는 폭발 파형으로부터 [그림 IV-13]과 같이 단일 시험에 대한 최대폭발압력( $P_{max}$ ), 폭발압력상승속도( $dP/dt$ ), 연소지속시간( $t_c$ ) 등의 자료를 얻을 수 있다. 연소지속시간은 점화가 시작된 시점부터 폭발압력이 정점에 도달할 때까지의 시간을 의미한다.



[그림 IV-13] 단일 시험결과 설명(시간에 따른 압력변화)

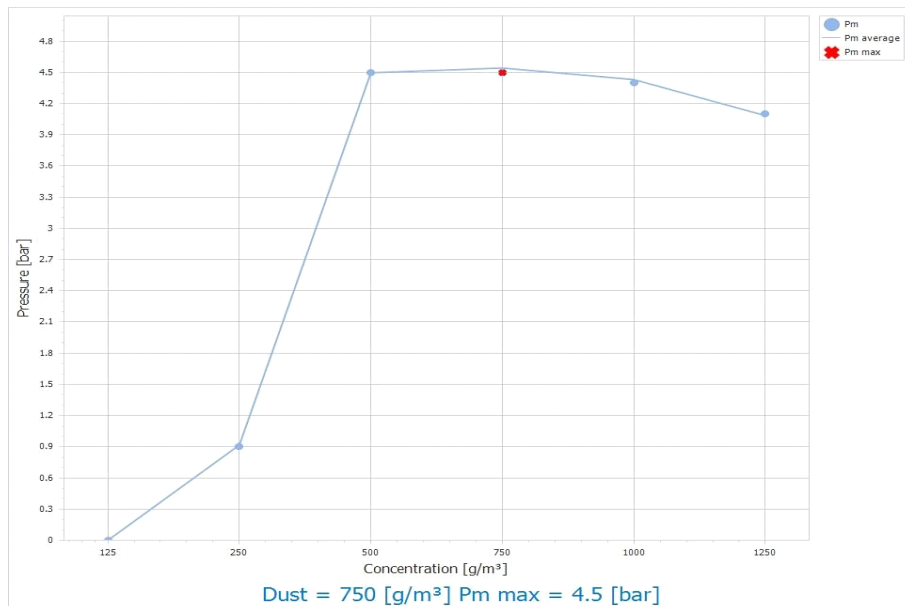
블랙매스(A) ~ (D)는  $125 \text{ g/m}^3 \sim 1,500 \text{ g/m}^3$ 의 농도에서 폭발압력이 0.0 bar로 나타났다. 이는 실제로는 20 L 용기 내에서는 점화에 의한 압력  $P_{ex}$ 는 발생하였으나, 화학점화기 자체로 인한 폭발압력 범위(~1.6 bar)까지만 발생하여, 보정된 폭발압력  $P_m$ 이 0.0 bar로 산출되었기 때문이다.

블랙매스(E)의 최대폭발압력은 [그림 IV-14]와 같이  $1,000 \text{ g/m}^3$ 의 농도에서 4.2 bar로 나타났다.  $500 \text{ g/m}^3$ 까지 폭발이 발생하지 않다가  $750 \text{ g/m}^3$ 에서 급격한 압력 상승을 보인 후  $1,000 \text{ g/m}^3$ 에서 최대폭발압력에 도달하였으며, 그 이후로 압력이 서서히 감소하는 경향을 보였다. 최대폭발압력이 발생한 농도에서의 연소지속시간( $t_c$ )은 174.2 ms로 나타났다.



[그림 IV-14] 블랙매스(E)의 농도 변화에 따른 폭발압력( $P_m$ )

집진기 분진(F)의 최대폭발압력은 [그림 IV-15]와 같이 750 g/m<sup>3</sup>의 농도에서 4.5 bar로 나타났다. 250 g/m<sup>3</sup>에서 압력이 약하게 발생, 500 g/m<sup>3</sup>에서 급격히 증가하여 750 g/m<sup>3</sup>에서 최대폭발압력에 도달하였으며, 그 이후로 압력이 서서히 감소하는 경향을 보였다. 최대폭발압력이 발생한 농도에서의 연소지속시간(tc)은 113.9 ms로 나타났다.



[그림 IV-15] 집진기 분진(F)의 농도 변화에 따른 폭발압력(P<sub>m</sub>)

최대폭발압력이나 연소지속시간은 같은 시료라도 동일한 부유분진 농도에서 측정되지 않는 현상이 나타날 수 있는데, 이는 폭발용기 내부에 분사된 부유분진의 불균일한 분포와 난류의 영향에 의해 연소에 관여하는 분진의 양 차이에 의한 것으로 추정된다.

블랙매스와 집진기 분진의 폭발압력특성과 연소지속시간을 시험 결과를 <표 IV-3>에 정리하였다. 전체 시료 중 같은 공정에서 채취된 블랙매스(E)와

집진기 분진(F)에서만 최대폭발압력( $P_{max}$ )이 측정되었다. 집진기 분진(F)의 평균 입경은  $1.83 \mu\text{m}$ 로서 블랙매스(E)( $1.88\mu\text{m}$ )보다 작기 때문에 분체 특성에 대한 영향을 고려하면 집진기 분진(F)의 연소성이 높은 것으로 추정되지만,  $P_{max}$ 의 차이는 크지 않았다. 반면에 연소지속시간은 블랙매스(E)가 174.2 ms로 집진기 분진(113.9 ms)보다 크게 나타났다.

〈표 IV-3〉 시료별 최대폭발압력과 연소지속시간 시험 결과

시료명	최대폭발압력 [ $P_{max}$ , bar]	연소지속시간 [ms]
블랙매스(A)	0.0 (불폭발)	-
블랙매스(B)	0.0 (불폭발)	-
블랙매스(C)	0.0 (불폭발)	-
블랙매스(D)	0.0 (불폭발)	-
블랙매스(E)	4.2	174.2
집진기 분진(F)	4.5	113.9

## 2) 분진폭발지수( $K_{st}$ ) 결정

분진폭발지수  $K_{st}$ 는 분진의 폭발강도의 척도로서, 각 분진의 폭발 위험성은  $K_{st}$  값으로 표준화되어 비교된다.  $K_{st}$  값은 폭발용기 부피에 영향을 받는 실험값인 최대폭발압력상승속도 $[(dP/dt)_{max}]$ 를 이용하여 Cubic law에 따른 다음의 식으로 계산할 수 있다.

$$K_{St} = (dP/dt)_{max} \cdot V^{1/3} \quad [\text{bar} \cdot \text{m/s}]$$

여기서, 20-Liter Sphere Apparatus의  $V^{1/3}$ 는 EN 14034-2에 따라

0.271로 계산한다.

최대폭발압력( $P_{max}$ )은 열 효과(Heat effect)만 무시할 수 있다면 폭발용기의 크기에 관계없이 일정하다. 그러나 최대폭발압력상승속도( $dP/dt$ ) $_{max}$ 는 폭발용기의 크기와 형상에 따라 값이 달라진다. 일반적으로 폭발용기의 크기가 증가할수록 ( $dP/dt$ ) $_{max}$  값은 감소하며  $V^{1/3}$ 에 반비례하고 표면적/부피 비에 비례한다.

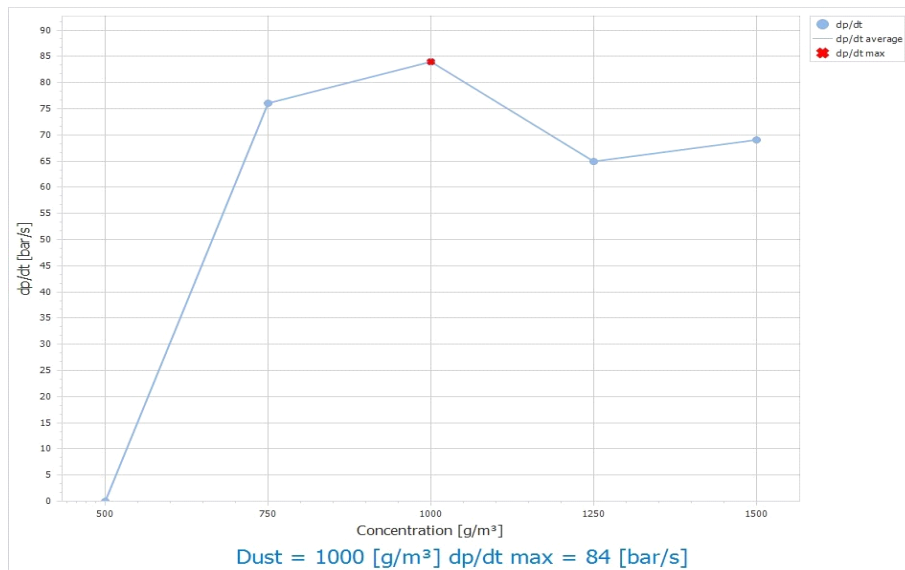
Kst 값은 폭발압력의 경감을 위한 폭발압력 방산구, 폭발억제장치 및 폭발 전파차단장치 같은 폭발보호장치 설계에 중요한 데이터로 활용되며, 폭발등급은 Kst 값에 따라 <표 IV-4>와 같이 네 개의 등급으로 구분한다.

<표 IV-4> 분진폭발 등급

폭발등급	Kst [bar·m/s]	폭발의 특징	예
St 0	0	폭발이 발생하지 않음 (No explosion)	-
St 1	> 0 to 200	폭발에 의한 위험성이 약한/보통 분진 (Weak/Moderate explosion)	곡물 분진 (Grain dust)
St 2	> 200 to 300	폭발에 의한 위험성이 큰 분진 (Strong explosion)	유기안료/에폭시수지 (Organic pigment/Epoxy resine)
St 3	> 300	폭발에 의한 위험성이 매우 큰 분진 (Very strong explosion)	미세한 금속 분진 (Fine metal dust)

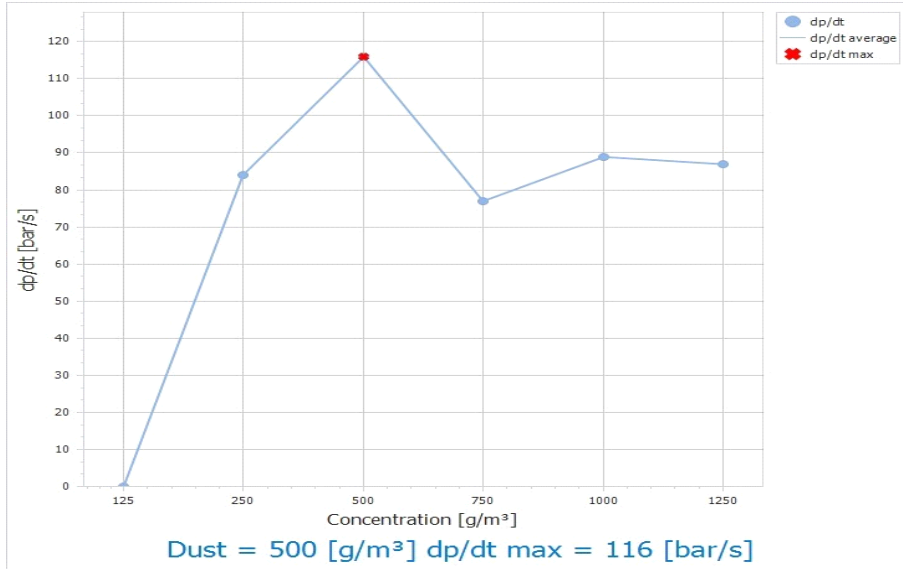
블랙매스(A) ~ (D)는 125 g/m<sup>3</sup> ~ 1,500 g/m<sup>3</sup>의 농도에서 폭발압력이 발생하지 않았기 때문에, 폭발압력상승속도와 분진폭발지수도 각각 0이 되었다. 이는 <표 IV-5>의 폭발등급으로 구분하면 “St 0”으로 분류되어 블랙매스(A)~(D)는 “폭발이 발생하지 않음”에 속하는 것을 알 수 있다.

블랙매스(E)의 폭발압력상승속도는 [그림 IV-16]과 같이 750 g/m<sup>3</sup>의 농도 이후에 상승하다 1,000 g/m<sup>3</sup>의 농도에서 84 bar/s의 최고압력상승속도를 나타내고 이후 농도에서는 감소하는 추세를 보였다. 최대폭발압력상승속도로부터 Cubic law를 적용한 분진폭발지수 K<sub>st</sub> 값은 23 bar·m/s로 계산되어지며, 이는 <표 IV-5>의 폭발등급으로 구분하면 “St 1”으로 분류되어 블랙매스(E)는 “폭발에 의한 위험성이 약한/보통 분진”에 속하는 것을 알 수 있다.



[그림 IV-16] 블랙매스(E)의 농도 변화에 따른 폭발압력상승속도(dp/dt)<sub>ex</sub>

집진기 분진(F)의 폭발압력상승속도는 [그림 IV-18]과 같이 250 g/m<sup>3</sup>의 농도 이후에 상승하다 500 g/m<sup>3</sup>의 농도에서 116 bar/s의 최고압력상승속도를 나타내고 이후 농도에서는 감소하는 추세를 보였다. 최대폭발압력상승속도로부터 Cubic law를 적용한 분진폭발지수 K<sub>st</sub> 값은 32 bar·m/s로 계산되어지며, 이는 <표 IV-5>의 폭발등급으로 구분하면 각각 “St 1”으로 분류되어 집진기 분진(F)는 “폭발에 의한 위험성이 약한/보통 분진”에 속하는 것을 알 수 있다.



[그림 IV-17] 집진기 분진(F)의 농도 변화에 따른 폭발압력상승속도(dp/dt)<sub>ex</sub>

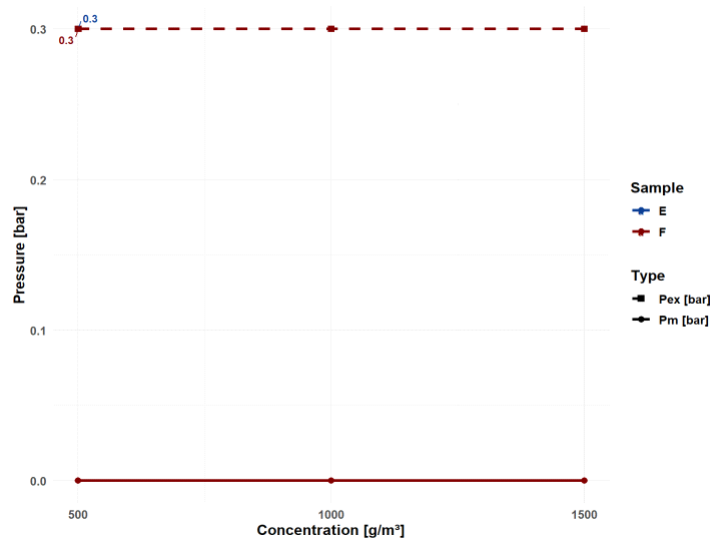
〈표 IV-5〉 분진폭발 특성 시험 결과

시료명	최대폭발압력 [bar]	폭발압력상승속도 [bar/s]	Kst [bar·m/s]	분진폭발 등급
블랙매스(A)	0.0	0	0	St 0
블랙매스(B)	0.0	0	0	St 0
블랙매스(C)	0.0	0	0	St 0
블랙매스(D)	0.0	0	0	St 0
블랙매스(E)	4.2	84	23	St 1
집진기 분진(F)	4.5	116	32	St 1

### 3) 폭발하한농도

폭발하한농도(LEL, Lower Explosion Limit)를 측정하기 위해 20-L Sphere Apparatus(SPD 2.3)를 사용하여 다양한 농도에서 폭발 여부 시험을 하였다. 시험규격(EN 14034-3)에 따라 폭발용기 내에서 부유분진의 폭발유무 판정은 점화지연 시간 60 ms에서 화학점화기(2 kJ)에 의한 폭발압력이  $P_m$ (화학점화기에 기인한 냉각과 압력 효과를 보정한 폭발압력) 0.2 bar 이상 또는  $P_{ex}$ (보정되지 않은 폭발압력) 0.5 bar 이상인 경우에 해당 농도에서 분진폭발이 일어났다고 판정한다. 그리고 실험값에 의한 폭발하한농도는 3회 이상 연속적으로 폭발이 발생하지 않은 가장 높은 농도를 폭발하한농도로 나타낸다.

최대폭발압력, 최대폭발압력상승속도 및 분진폭발지수가 측정된 블랙매스(E)와 집진기 분진(F)의 폭발하한농도 측정 결과는 [그림 IV-20]과 <표 IV-6>에 나타내었다. 두 시료 모두 500, 1000, 1500 g/m<sup>3</sup>의 농도에서  $P_{ex}$ 는 0.3 bar,  $p_m$ 은 0.0 bar로 측정되어 폭발이 발생하지 않은 것으로 간주되므로, 폭발하한농도는 “측정 불가”한 것으로 판단된다.



[그림 IV-18] 블랙매스(E) 및 집진기 분진(F)의 농도 변화에 따른 폭발압력( $p_{ex}$  &  $p_m$ )

#### 4. 최소점화에너지 분석 결과

부유분진의 일부분에 일정 크기의 에너지를 가하면 분진운이 착화 또는 폭발을 일으키게 되는데 이 때 필요한 가장 작은 크기의 에너지를 최소점화에너지(MIE)라고 한다. 최소점화에너지는 입도분포 및 분진 분사 후의 지연시간에 영향을 받는데 일반적으로 분진의 입도가 작아질수록 최소점화에너지도 작아진다.

최소점화에너지는 분진의 위험성 평가와 예방대책에 중요한 요소로서 VDI 2263 Part 6에서는 최소점화에너지가 3 mJ 미만이면 “Extremely ignition sensitive”로 분류한다. 점화 민감도가 “Extremely ignition sensitive”로 분류되면 실질적인 점화원 제거와 더불어 불활성화(inerting) 또는 방폭설계 등의 안전조치가 필요하다.

참고로 NFPA 77에 의하면 분진폭발의 주요 점화원인 정전기 방전에너지는 Corona discharge 0.1 mJ 이하, Brush discharge 3 mJ 이하, Bulking brush discharge 10 mJ 이하, Propagating brush discharge 3 J 이하, Sparks discharge 10 J 이상의 방전에너지를 갖는다.

20 L 시험 결과 블랙매스(A)~(D)는 10kJ의 점화에너지, 125~1,500 g/m<sup>3</sup>의 농도에서 폭발압력이 발생하지 않았고, 블랙매스(E)와 집진기 분진(F)는 2kJ의 점화에너지, 500, 1,000, 1,500 g/m<sup>3</sup>의 농도에서 폭발하한농도가 측정되지 않았기 때문에, 1mJ~1,000mJ의 점화에너지로 착화 또는 폭발을 일으키지 않을 것(1,000 < MIE)으로 보는 것이 합리적이므로, 최소점화에너지 시험은 생략하였다.

## 5. 자연발화점 분석 결과

고체의 자연발화점은 시료의 성상, 산소농도, 시험장치 내의 용기크기 및 가열속도 등 다양한 인자에 의해서 변화될 수 있다. 정상적인 상황에서 자연 발화를 유발할 수 있는 일반적인 물질은 식물제품, 기름 및 지방, 석탄 및 기타 화학 물질이다. 평가대상 시료에 대하여 NF T 20-036에서 규정한 시험 방법을 활용하여 자연발화점을 측정하였으며, 그 결과를 <표 IV-7>에 나타내었다. 블랙매스(A)를 제외한 시료의 자연발화점은 400℃까지 측정 가능한 시험장비 한계로 측정되지 않았다. 또한 처리 전과 후에 무게를 측정하여 질량 감소율(%)을 계산하였다. 블랙매스(A)는 3회의 시험 결과, 자연발화온도는 각각 382℃, 380℃, 379℃이며, 시험 전/후의 질량감소율은 각각 4.1%, 2.6%, 4.3%으로 확인되었다.

<표 IV-6> 시료별 자연발화점 시험 결과

시료명	질량(g)			질량 감소율(%)	자연발화온도 (°C)
	시험 전	시험 후	감소량		
블랙매스(A)	6.53	6.26	0.27	4.1	382
	6.50	6.33	0.17	2.6	380
	7.21	6.90	0.31	4.3	379
블랙매스(B)	7.20	6.97	0.23	3.2	N/A
블랙매스(C)	8.16	7.99	0.17	2.1	N/A
블랙매스(D)	11.02	10.88	0.14	1.3	N/A
블랙매스(E)	5.75	5.56	0.19	3.3	N/A
집진기 분진(F)	5.06	4.94	0.12	2.4	N/A

※ N/A : 발화되지 않음

## 6. 폐배터리 블랙매스의 위험성평가 및 화재·폭발 예방대책

### 1) 폐배터리 블랙매스의 위험성평가 결과

블랙매스(A)~(D)의 분진폭발등급은 “St 0”로 분류되어 “폭발이 발생하지 않음”에 해당되고, 블랙매스(E)와 집진기 분진(F)의 분진폭발등급은 “St 1”로 분류되어 “폭발에 의한 위험성이 약한/보통 분진”에 해당되는 것을 알 수 있다.

이러한 결과는 성분 분석과 열중량 분석 결과에서 추정할 수 있듯이, 블랙매스의 자연발화성 및 폭발성이 양극재(리튬, 니켈, 크롬, 망간, 코발트 등) 보다는 음극재(흑연)와 기타 잔여물(바인더, 전해질 등)의 함량에 영향을 더 크게 받는다고 볼 수 있다. 다만, 일부 시료에서 폭발압력이 발생하지 않았더라도, 미세분진 수준의 매우 작은 입자 크기를 가지고 있어 부유 가능성 및 분진폭발의 발생 가능성을 배제할 수는 없다.

전체 시료의 시험 및 분석 결과는 <표 IV-8>에 나타내었다.

<표 IV-7> 폐배터리 블랙매스 시료의 화재·폭발 특성 결과

구분	블랙매스					집진기 분진
	A	B	C	D	E	F
입도( $d_{50}$ ) [ $\mu\text{m}$ ]	1.84	1.75	1.37	1.69	1.88	1.83
최대폭발압력 <sup>1)</sup> [bar]	0	0	0	0	4.2	4.5
최대폭발압력 <sup>1)</sup> 상승속도 [bar/s]	0	0	0	0	84	116
분진폭발지수 <sup>1)</sup> [bar·m/s] (폭발등급)	0 (St 0)	0 (St 0)	0 (St 0)	0 (St 0)	23 (St 1)	32 (St 1)
폭발하한농도 <sup>2)</sup> [ $\text{g}/\text{m}^3$ ]	측정불가	측정불가	측정불가	측정불가	측정불가	측정불가
최소점화에너지 <sup>3)</sup> [mJ]	>1,000	>1,000	>1,000	>1,000	>1,000	>1,000

- 1) 분진 농도 범위: 125 ~ 1,500 g/m<sup>3</sup>
- 2) 분진 농도 범위: 500, 1,000, 1,500 g/m<sup>3</sup>
- 3) 최소점화에너지 추정 범위

## 2) 폐배터리 블랙매스 화재·폭발 예방 대책

앞에서 제시한 사고사례 및 시험·분석 결과를 이용하여 다음과 같이 폐배터리 블랙매스 제조 공정에서 발생할 수 있는 화재·폭발을 예방하기 위한 대책을 제안할 수 있다.

### 〈공학적 대책〉

- 파·분쇄기에 폐배터리 투입 시 블랙매스 및 부유 분진의 착화 위험성을 억제하기 위해 투입 전에 질소 퍼지 등을 통한 불활성화, 정전기 발생 저감을 위한 제전장치의 설치 등\*을 고려한다.
  - \* 단일 안전장치의 고장 및 무효화 등으로 인한 화재·폭발 가능성을 고려하여, 2가지 이상의 기술을 동시에 적용하는 것이 권장됨
- 방전, 해체, 파·분쇄 중 화재 원인이 되는 물질을 파악하여 금속 화재용 소화기\* 등의 적절한 소화장치를 배치시킨다.
  - \* 소화수로 진압할 경우 전처리 공정 중 파·분쇄 공정에서 발생하는 미세 알루미늄 집전체 분말이 물과 반응하여 가열되면서 수소 축적으로 폭발할 가능성이 있음<sup>31)</sup>
- 파·분쇄기 및 집진기 시설 내 착화로 인한 폭발로 설비 파손 또는 폭발 피해 확대를 예방하기 위하여 폭발방산구 또는 폭발억제장치를 설치한다.
- 파·분쇄기 내 투입 전 이물질과 설비의 마찰로 인한 착화 등을 방지하기 위해 선별 분류하여 투입한다.

31) 단체표준종합정보센터. 단체표준 예고현황, 리튬이온전지 재활용-재활용 공정별 안전 유의사항 가이드(SPS-C KBIA-10900-03-xxxx), 2025. 8. 22. 접속

- 파·분쇄기 설비와 작업자의 공간을 분리하여 화재폭발에 따른 화염 및 과압의 피해영향을 최소화 한다.

#### 〈관리적 대책〉

- 폐배터리 구성물질에 대한 화재·폭발특성 자료를 확보하고 이러한 위험성 자료에 근거하여 작업 공정과 취급원료의 위험성에 대한 사전 안전교육을 실시한다.
- 화재 발생 시 인명 피해가 없도록 1인 작업을 하지 말고 위급 상황이 발생할 가능성을 생각하여 2인 1조 또는 3인 1조로 작업한다.

#### 〈개인용 보호구의 사용〉

- 파·분쇄기 및 집진기 시설에 접지, 도전성 재료 사용 설치하고 작업자는 정전기 대전 방지용 안전화와 제전복을 착용한다.

폐배터리 블랙매스의 화재·폭발 위험성 평가

## V. 요약 및 결론





## V. 요약 및 결론

본 위험성평가는 폐배터리에서 유가금속 회수를 위해 전처리한 블랙매스의 물리·화학적 특성에 대한 선행조사를 바탕으로 블랙매스의 분진폭발 특성을 알아보기 위해 블랙매스(A)~(E)와 집진기 분진(F)의 최대폭발압력, 최대폭발압력상승속도, 폭발하한농도, 최소점화에너지 등을 시험하였다. 또한 그 결과를 토대로 분진폭발 위험성을 종합적으로 분석하고, 블랙매스의 화재·폭발 예방대책 수립을 목적으로 수행하였다. 결과를 요약하면 다음과 같다.

니켈, 크롬, 망간 등 유가 금속이 포함된 폐배터리 블랙매스는 제조 과정에서 물리적 및 화학적 특성에 따라 폭발 특성에 영향을 미치는 것으로 나타났다. 평가대상 시료 6종 모두 10  $\mu\text{m}$  이하의 미세분진 수준으로 매우 작은 입자 크기를 가지고 있어 부유 가능성 및 분진폭발의 발생 위험성이 있는 것으로 확인되었다. 열중량분석(TGA) 결과, 폭발압력이 발생한 블랙매스(E)와 집진기 분진(F)은 약 567  $^{\circ}\text{C}$  부근에서 연소로 인해 약 35 % 내외의 중량 감소를 보였으며, 블랙매스(A)는 402  $^{\circ}\text{C}$ 에서 약 30 %의 중량 감소를 보였다. 그 외의 시료는 다양한 온도 범위에서 10% 이하의 다소 완만한 질량 감소를 보였다.

전체 시료 중 블랙매스(A)~(D)에서는 분진에 의한 폭발압력이 측정되지 않았다. 블랙매스(E)의 최대폭발압력(4.2 bar)은 농도 1,000  $\text{g}/\text{m}^3$ 에서 발생하였고, 집진기 분진(F)의 최대폭발압력(4.5 bar)은 농도 750  $\text{g}/\text{m}^3$ 에서 발생하였다.

블랙매스(E)와 집진기 분진(F)의 폭발압력상승속도와 분진폭발지수는 각각 (84 bar/s, 116 bar/s), (23 bar·m/s, 32 bar·m/s)로 측정되어 분진폭발등급은 모두 “St 1” 등급으로 분류되어 “폭발에 의한 위험성이 약한/보통 분진”에 속하는 것을 알 수 있다. 집진기 분진(F)는 최대폭발압력이 가장 높으며, 폭발압력상승속도도 가장 빠른 것으로 확인되었고, 계산된 분진폭발지수 또한 가장 높은 것으로 나타났다.

최대폭발압력이 측정된 블랙매스(E)와 집진기 분진(F) 모두 폭발하한농도는 측정되지 않았다. 블랙매스(A)~(D)는 10 kJ의 점화에너지에서 폭발이 발생하지 않고, 블랙매스(E)와 집진기 분진(F)는 2 kJ의 점화에너지에서 폭발이 발생하지 않았으므로, 최소점화에너지 시험은 생략하였지만 모두  $MIE > 1,000$  mJ인 것으로 추정된다.

결론적으로 블랙매스는 가연성 및 폭발성은 금속이나 플라스틱과 같은 물질에 비해서는 약한 편이나, 예방조치를 취하지 않으면 블랙매스 제조 과정에서 발생하는 분진이 화재·폭발 위험을 초래할 수 있다. 산업현장에서 블랙매스와 관련된 위험을 효과적으로 관리하고 완화하기 위해 안전을 우선시하고 적절한 조치를 함으로써 블랙매스와 관련된 화재·폭발 위험 가능성을 줄일 수 있을 것이다.

## 참고문헌

1. Amalia, D., Singh, P., Zhang, W. et al.. Discharging of Spent Cylindrical Lithium-Ion Batteries in Sodium Hydroxide and Sodium Chloride for a Safe Recycling Process. JOM. 2023;75(11):4946-4957 p.
2. CM BATTERIES. 배터리 셀, 모듈, 팩을 어떻게 구별하나요?. <https://cm-batteries.com/ko/battery-cell-module-pack-everything-you-need-to-know/>, 2025. 6. 26. 접속
3. Chen Huang, Andrei N. Lipatnikov, Cecilia Löfström, Nijaz Smajovic, Leena Andersson, Abdelrahman Ismail. Experimental investigation of dust explosions with a focus on black mass in battery recycling. Journal of Loss Prevention in the Process Industries. 2025;94, 105526
4. Dejian Wu, Xuan Wang, Tom Segers, Jens Hack, Frederik Norman. Smoldering Fire and Explosion Hazards of Black Mass in the Lithium-ion Battery Recycling Industry. ISFEH 11. 2025
5. EN 14034-1, "Determination of explosion characteristics of dust clouds-Part 1:Determination of the maximum explosion pressure  $P_{max}$  of dust clouds", European Standard(2011).
6. EN 14034-2, "Determination of explosion characteristics of dust clouds-Part 1:Determination of the maximum rate of explosion pressure rise  $(dp/dt)_{max}$  of dust clouds", European Standard (2011).
7. EN 14034-3, "Determination of explosion characteristics of dust clouds-Part 1:Determination of the lower explosion limit LEL of

- dust clouds", European Standard(2011).
8. Eckhoff RK. Dust explosions in the process industries, 3rd ed. Boston, MA :Gulf Professional Publishing/Elsevier, 2003
  9. F.S. Lai, D.W. Garrett, L.T. Fan. Study of mechanisms of grain dust explosion as affected by particle size and composition. Powder Technology. 1982;32(2):193-202 p.
  10. GREPOW. Prismatic vs Pouch vs Cylindrical Lithium Ion Battery Cell. <https://www.grepow.com/blog/prismatic-vs-pouch-vs-cylindrical-lithium-ion-battery-cell.html>, 2025. 6. 27. 접속
  11. Harper, G., Sommerville, R., Kendrick, E. et al. Recycling lithium-ion batteries from electric vehicles. Nature. 2019;575:75-86 p.
  12. Industry Insights. 폐배터리 재활용: 전처리와 후처리 공정(건식, 습식). <https://investment23.tistory.com/3>, 2025. 7. 4. 접속
  13. Kaya, M., & Delavandani, H.. State-of-the-Art Lithium-Ion Battery Pretreatment Methods for the Recovery of Critical Metals. Minerals. 2025;15(5), 546
  14. Menye JS, Camara M-B, Dakyo B. Lithium Battery Degradation and Failure Mechanisms: A State-of-the-Art Review. Energies. 2025;18(2):342
  15. Mousa, E., Hu, X., Ånnhagen, L., Ye, G., Cornelio, A., Fahimi, A., Bontempi, E., Frontera, P., Badenhorst, C., Santos, A. C., Moreira, K., Guedes, A., & Valentim, B.. Characterization and Thermal Treatment of the Black Mass from Spent Lithium-Ion Batteries. Sustainability. 2023;15(1), 15

16. Oliveira, M., Abreu, B., & Costa, H.. Shredding of Lithium-Ion Batteries: Overview and Industrial Perspective. IntechOpen. 2024
17. R. Woeste, E.S. Drude, D. Vrucak, K. Klöckner, E. Rombach, P. Letmathe, et al.. A techno-economic assessment of two recycling processes for black mass from end-of-life lithium-ion batteries, Applied Energy. 2024;361, 122921
18. SNE Research. Press Release, Global Scrapped Battery Recycling Market Expected to Reach US\$ 53.6 Bil in 2030 and US\$174.1 Bil in 2040. [https://www.sneresearch.com/en/insight/release\\_view/77](https://www.sneresearch.com/en/insight/release_view/77), 2025. 6. 26. 접속
19. Tembo, P.M., Dyer, C. & Subramanian, V.. Lithium-ion battery recycling—a review of the material supply and policy infrastructure. NPG Asia Mater. 2024;16(43)
20. Ziwei Tong, Mingyue Wang, Zhongchao Bai, Huijun Li, Nana Wang. Advances in lithium-ion battery recycling: Strategies, pathways, and technologies. ChemPhysMater. 2025;4(1):30-47 p.
21. Z. Tong, M. Wang, Z. Bai, H. Li, N. Wang. Advances in lithium-ion battery recycling: strategies, pathways, and technologies. ChemPhysMater. 2025;4(1):30-47 p.
22. 관계부처 합동. 배터리 순환이용 활성화 방안. 2025. 5. 14.
23. 관계부처 합동. 사용후 배터리 산업 육성을 위한 법·제도·인프라 구축방안. 2024. 7. 10.
24. 국립환경과학원. 전기자동차(EV) 폐배터리 기술자료집. 2024. 59 p., 104 p.

25. 김관호, 이훈. 사용 후 배터리 재활용을 위한 전처리 기술 개발 동향. 한국 자원공학회지. 2024;61(4):307-321 p.
26. 단체표준종합정보센터. 단체표준 예고현황, 리튬이온전지 재활용-재활용 공정별 안전 유의사항 가이드(SPS-C KBIA-10900-03-xxxx). [https://www.standard.go.kr/KSCI/ct/ptl/prvntc/curstat/detail.do;jsessionid=SnIhzV0x3vzKYRxYNgT5K0tbSKf3FhxckCrI\\_OwW.AP\\_name10?grpStdSn=23218&currentPageNo=1&pageSize=10&recordCountPerPage=10&searchType=1&searchText=](https://www.standard.go.kr/KSCI/ct/ptl/prvntc/curstat/detail.do;jsessionid=SnIhzV0x3vzKYRxYNgT5K0tbSKf3FhxckCrI_OwW.AP_name10?grpStdSn=23218&currentPageNo=1&pageSize=10&recordCountPerPage=10&searchType=1&searchText=), 2025. 8. 22. 접속
27. 삼정 KPMG 경제연구원. 배터리 순환경제, 전기차 폐배터리 시장의 부상과 기업의 대응 전략. 2022.
28. 한우섭, 김형욱, 서동현, 임진호, 최이락, 이준영. 화학사고 예방 및 원인 규명을 위한 폐배터리 재생 공정의 양극재 분진 화재·폭발 위험성평가. 안전보건공단 산업안전보건연구원. 2020

## 연구진

연구기관 : 산업안전보건연구원 산업안전연구실

평가책임자 : 고윤현 (차장, 위험성시험부)

참여자 : 서동현 (부장, 위험성시험부)

참여자 : 최이락 (연구위원, 위험성시험부)

참여자 : 정기혁 (연구위원, 위험성시험부)

참여자 : 김천동 (차장, 위험성시험부)

## 연구기간

2025. 5. ~ 2025. 9.

본 위험성평가 보고서의 내용은 평가책임자의 개인적 견해이며,  
우리 연구원의 공식 견해와 다를 수도 있음을 알려드립니다.

산업안전보건연구원장

**폐배터리 블랙매스의 화재·폭발 위험성 평가**  
(2025-산업안전보건연구원-1016)

발 행 일 : 2025년 9월

발 행 인 : 산업안전보건연구원장

평가책임자 : 위험성시험부 고윤현 차장

발 행 처 : 안전보건공단 산업안전보건연구원

주 소 : (34122) 대전광역시 유성구 엑스포로339번길 30

전 화 : 042-869-0334

팩 스 : 042-863-9003

Homepage : <http://oshri.kosha.or.kr>

공공안심글꼴 : 무료글꼴, 한국출판인회의, Kopub바탕체/돋움체