

## A study on the reaction of carbonation in the preparation of lithium carbonate powders

Jae-Kyo Yang, Yun-Ho Jin, Dae-Hoon Yang\* and Dae-Weon Kim†

Advanced Materials and Processing Center, Institute for Advanced Engineering (IAE), Yongin 17180, Korea

\*GM-Tech, Chilgok 39831, Korea

(Received September 30, 2019)

(Revised October 7, 2019)

(Accepted October 11, 2019)

**Abstract** In this study, we carried out the experiment to prepare lithium carbonate powder through gas-liquid reactions with a lithium-containing solution and CO<sub>2</sub> gas using lithium hydroxide, lithium chloride, and lithium sulfate. Thermodynamically, the carbonation reaction of a lithium-containing solution showed that aqueous reaction of lithium hydroxide occurs spontaneously, but aqueous reactions of lithium chloride and lithium sulfate does not occur spontaneously. In the case of lithium hydroxide solution, the recovery rate of lithium carbonate was 69.8 % at room temperature (25°C), and increased to 89.4 % at 60°C. In the case of lithium chloride and lithium sulfate solution, lithium carbonate could be prepared using sodium hydroxide as an additive, but the recovery rates were 19.2 % and 16.7 %, respectively.

**Key words** Lithium recovery, Lithium carbonate, Lithium ion battery, Solubility, Crystallization

## 탄산리튬 분말 제조에 있어서 탄산화 반응에 관한 연구

양재교, 진연호, 양대훈\*, 김대원†

고등기술연구원 신소재공정센터, 용인, 17180

\*(주)지엠텍, 칠곡, 39831

(2019년 9월 30일 접수)

(2019년 10월 7일 심사완료)

(2019년 10월 11일 게재확정)

**요약** 본 연구는 수산화리튬, 염화리튬, 그리고 황산리튬을 이용한 리튬 함유 용액과 CO<sub>2</sub> 가스와의 기상-액상 반응을 통하여 탄산리튬 분말을 제조하는 실험을 실시하였다. 열역학적으로 리튬 함유 용액의 탄산화 반응에서 수산화리튬은 자발적으로 일어나지만, 염화리튬과 황산리튬은 비자발적이었다. 수산화리튬의 경우, 25°C의 반응온도에서 탄산리튬의 회수율이 69.8 %였으며, 60°C에서는 89.4 %로 증가하였다. 염화리튬과 황산리튬의 경우, 수산화나트륨을 첨가제로 사용하여 탄산리튬을 제조할 수 있었으나, 회수율은 각각 19.2 %와 16.7 %로 비효율적임을 알 수 있었다.

### 1. 서론

탄산리튬(Lithium carbonate, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)은 공업적으로 중요한 리튬화합물로서 유리, 녹는점을 낮추는 첨가제나 내열성 및 저열팽창 특성 등의 열적우수성으로 인하여 유리 및 세라믹 산업에 주요한 원료로서 사용되어 왔다[1]. 최근 친환경 자동차(EV: Electric Vehicle, HEV: Hybrid Electric Vehicle) 및 에너지 저장장치(ESS: Energy Storage System)와 같은 전방산업 확대와 더불어 핵심

소재인 리튬을 기반으로 한 이차전지 산업의 폭발적인 증가에 따라 양극활 물질의 핵심 소재로 탄산리튬이 주로 사용되고 있다. 리튬은 대부분 광석과 염호로부터 얻어지며, 최근에는 이차전지의 재활용을 통해 회수하는 연구가 활발하게 진행되고 있으며[2-25], 본 저자들의 최근 연구[26]에서 리튬 함유 물질로부터 탄산리튬 회수에 대하여 자세히 언급하였다.

일반적으로 리튬 함유 용액으로부터 탄산리튬을 만드는 방법으로는 탄산화 반응이 있으며[27], 대표적으로 두 가지 반응이 있다. 첫 번째는 탄산화합물을 첨가하는 방법으로서 수용액 상태에서 반응을 일으키기 때문에 수용액에 용해도가 높은 탄산화합물을 주로 사용한다[28-

†Corresponding author  
E-mail: mdsimul@naver.com

30]. 예를 들어 탄산나트륨의 경우, 수용액 상에서 해리된 탄산 이온이 리튬 이온과 결합하여 탄산리튬으로 침전되며, 반응식은 다음과 같다.



두 번째는 리튬 함유 용액에 직접 CO<sub>2</sub> 가스를 첨가하는 방법으로[5,31-33], 탄산화합물을 첨가하는 방법과 비교하여 탄산리튬을 제조한 후 나트륨 불순물을 제거하는 수세공정이 필요 없다는 장점이 있다. 리튬 용액과 CO<sub>2</sub> 가스의 반응식은 다음과 같이 나타낼 수 있다.



그러나 CO<sub>2</sub> 가스를 이용한 탄산화 반응은 리튬 함유 용액에 따라서 열역학적으로 반응이 일어나지 않을 수도 있다. Zhou 등의 연구[33]에 의하면, LiCl과 CO<sub>2</sub> 가스의 반응은 실온에서 자발적으로 일어나지 않기 때문에 용매추출로 탄산리튬(Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)을 제조하는 새로운 방법을 제시하였으나, 자세한 메커니즘은 설명하지 않았다.

본 논문에서는 CO<sub>2</sub> 가스를 이용하여 여러 종류의 리튬 함유 용액으로부터 탄산리튬 분말을 제조하는 연구와 열역학적 고찰과 함께 탄산리튬 분말의 제조방법과 특성을 보고하고자 한다.

## 2. 실험 방법

탄산리튬을 제조하기 위한 리튬 함유 용액의 원료로서는 3가지 시약급(특급) 원료를 사용하였으며, 고상의 수산화리튬(JUNSEI, Japan), 염화리튬(JUNSEI, Japan) 및 황산리튬(Alfa Aesar, USA)을 이용하여 용액을 제조하였

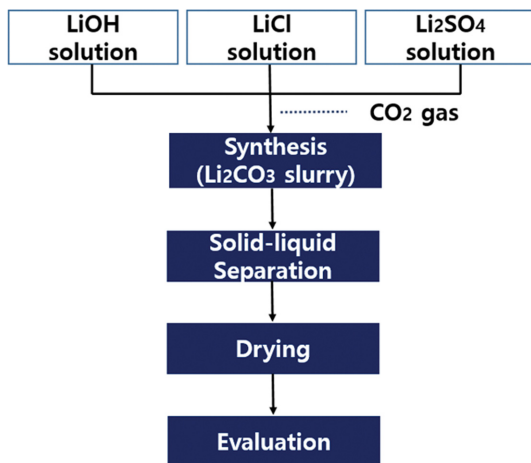
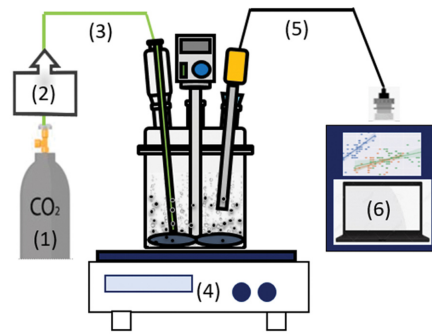


Fig. 1. Experimental flow chart for preparation of lithium carbonate from various lithium solution.



(1) CO<sub>2</sub> gas bombe, (2) MFC controller, (3) STS gas line, (4) Hot plate (5) pH & Temperature, Ion conductivity sensor, (6) Data acquisition

Fig. 2. Schematics for the reactor for preparation of lithium carbonate.

다. 리튬 함유 용액과 4N급의 CO<sub>2</sub> 가스(JC gas, Korea)를 이용하여 탄산리튬 분말을 제조하였다. Fig. 1에 탄산리튬을 제조하기 위한 흐름도를 나타내었으며, Fig. 2에 실험에 사용한 반응기의 모식도를 나타내었다.

시약급 수산화리튬, 염화리튬 및 황산리튬 고상 분말을 리튬 함량이 20 g/L가 되도록 계산하여 실온의 증류수에 용해하여 리튬 함유 용액을 제조하였으며, 각 용액에 CO<sub>2</sub> 가스를 리튬 함량 대비 과량(약 1.8배)이 되도록 200 cc/min의 속도로 30분 동안 버블링하였다. 반응 후 얻어진 탄산리튬 슬러리는 필터페이퍼(F1001, CHMLAB)를 이용하여 고액분리를 하였으며, 80°C의 오븐에서 24시간 건조 후에 탄산리튬의 회수율을 계산하였다. Table 1에 사용한 수산화리튬, 염화리튬 및 황산리튬의 물에 대한 용해도를 나타내었다.

탄산리튬 분말의 회수율은 용액 속에 함유된 리튬이 이론적으로 탄산리튬이 되었을 때의 양 대비 반응 후 얻어진 탄산리튬의 비로서 계산하였으며, 식(4)에 나타내었다.

Table 1  
Solubility of various lithium salts for various temperatures from 0°C to 100°C

Temperature °C	g/100 g water				
	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	LiOH	LiOH·H <sub>2</sub> O	LiCl	Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
0	1.54	12.7	-	69.2	36.1
10	1.43	12.7	22.3	74.5	35.5
20	1.33	12.8	-	83.5	34.8
25	1.29	-	-	-	-
30	1.26	12.9	-	86.2	34.2
40	1.17	13.0	-	-	33.7
50	-	13.3	-	98.4	-
60	1.01	13.8	-	-	32.6
70	-	-	-	-	-
80	0.85	15.3	26.8	112	31.4
90	-	-	-	121	30.9
100	0.72	17.5	-	128	-

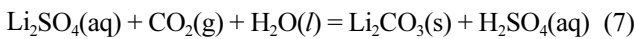
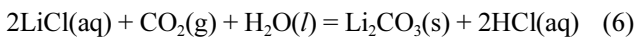
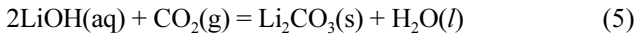
Recovery rate (%)

$$= \frac{\text{Amount of obtained Lithium Carbonate}}{\text{Amount of theoretical Lithium Carbonate}} \quad (4)$$

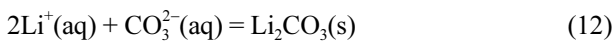
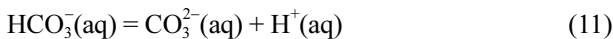
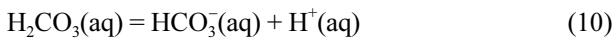
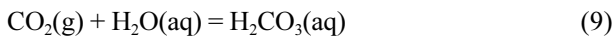
얻어진 탄산리튬 분말은 XRD(X-ray diffractometer, Shimadzu, XRD-6100, Japan)를 이용하여 상 분석을 실시하였으며, pH 및 이온전도도는 Thermo Fisher Scientific (Orion Star A215, USA)사의 기기를 이용하여 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

3가지 고상 시약급인 수산화리튬, 염화리튬, 그리고 황산리튬을 이용하여 리튬용액을 제조하였으며, CO<sub>2</sub> 가스와의 반응을 통하여 고상의 탄산리튬을 제조하는 반응식은 다음과 같이 고려할 수 있다.



또한, 상기 반응이 일어나기 위하여 CO<sub>2</sub> 가스는 다음과 같은 반응을 거쳐 최종적으로 Li<sup>+</sup>과 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>의 반응을 통해서 탄산리튬 분말로 얻어진다[33].



위와 같은 반응에 대하여 엔탈피( $\Delta H_m^0$ ) 및 엔트로피 변화량( $S_m^0$ )을 통해 열역학적으로 계산하여 보면 식(13), 반응이 자발적으로 일어날 수 있는지 예측이 가능하다. Table 2에 실온에서의 리튬 함유 용액으로부터 탄산리튬을 얻

기 위한 반응에 대한 열역학적 데이터를 나타내었다.

$$\Delta_r G_m^0 = \Delta_r H_m^0 - T \cdot \Delta_r S_m^0 \quad (13)$$

상온(25°C)에서 식(5)와 같이 수산화리튬이 존재하는 수용액에 CO<sub>2</sub> 가스를 공급하는 반응의  $\Delta G_m^0$ 는 -70.915 kJ/mol로 자발적 반응이다. 그러나 식(6)과 식(7)의  $\Delta G_m^0$ 는 각각 78.225 kJ/mol과 86.141 kJ/mol이다. 이는 염화리튬과 황산리튬 수용액에 CO<sub>2</sub> 가스만을 공급하여서는 탄산리튬을 생성할 수 없음을 의미한다.

리튬 함유 용액으로부터 탄산리튬을 제조하는 실험으로 우선 수산화리튬, 염화리튬, 그리고 황산리튬을 이용하여 리튬의 함유량이 20 g/L가 되도록 용액을 만들어 100 ml의 리튬 용액에 CO<sub>2</sub> 가스를 200 cc/min의 속도로 실온에서 30분간 버블링하여 반응시켰다.

수산화리튬을 원료로 한 리튬 용액은 수 분 후에 CO<sub>2</sub> 가스와의 반응이 일어나 탄산리튬의 분말이 생성되기 시작하였으며, 30분 반응 후에는 탄산리튬 생성에 따른 반응열로 온도가 실온에서 약 10°C 정도 상승하였고, 최종적으로 탄산리튬의 회수율은 약 69.8%이었다. 이 때 투입된 CO<sub>2</sub> 가스의 양은 리튬 대비 약 1.8배의 양이었으며, 이온전도도는 초기 325 mS/cm에서 93 mS/cm로 변하였다. 이온전도도의 변화량은 약 71%로 탄산리튬 분말이 생성됨에 따라 이온전도도 값은 낮아졌으며, 탄산리튬의 회수율과 비슷한 변화량을 나타내었다.

수산화리튬 용액과 CO<sub>2</sub> 가스와 반응성을 높이기 위하여 초기 반응온도를 약 60°C로 하여 동일한 조건에서 실험을 실시하였다. 초기 이온전도도 값인 321 mS/cm은 온도가 상승함에 따라 급격히 상승하였지만, CO<sub>2</sub> 가스와의 반응으로 탄산리튬 분말이 생성됨에 따라 이온전도도는 낮아지기 시작해 30분 후에는 14 mS/cm으로 95.6%의 변화량을 나타내었다. 이때의 탄산리튬 회수율은 약 89.4%이었으며, 온도에 따른 회수율 증가는 약 21.9%로 나타났다.

Fig. 3에 수산화리튬 용액을 이용하여 상온과 60°C에서 제조한 탄산리튬 분말에 대한 XRD 결과를 나타내었으며, Table 3에 주요 피크(peak)에 대한 회절 강도를 비교하였다. XRD 분석 결과, 제조된 분말은 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>의 단일상(JCPDS, Joint Committee of Powder Diffraction System, #22-1141)으로 확인되었으며, 불순물은 검출되지 않았다. 상온보다 60°C에서 제조된 탄산리튬의 회절 강도가 높은 것을 확인할 수 있으며, 상대적으로 결정성이 우수하다고 판단된다. 결정상은 검출된 피크의 강도 비율(Intensity ratio)가 매우 중요하다. 또한 3개의 주요 피크인 21.32°, 30.61°, 31.79°의 피크 비율을 레퍼런스(reference)와 비교했을 때 비율은 아래와 같다.

문헌 검색 결과 #22-1141의 경우 31.79°에서 최대 강도가 검출되며, 2<sup>nd</sup> 강도 피크는 21.32°에서 약 85%의

Table 2  
Thermodynamic data of reactants (HSC chemistry 7.0 database)

Substance	State	Enthalpy $\Delta H_m^0$ (kJ/mol)	Entropy $S_m^0$ (J/mol·K)
Li <sup>+</sup>	aq	-278.45	12.24
OH <sup>-</sup>	aq	-230.02	-10.71
Cl <sup>-</sup>	aq	-167.08	56.74
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	aq	-909.60	18.83
CO <sub>2</sub>	g	-393.51	213.77
H <sub>2</sub> O	l	-285.83	69.95
Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	s	-1216.04	90.17
H <sup>+</sup>	aq	0	0
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	aq	-675.24	-50.00

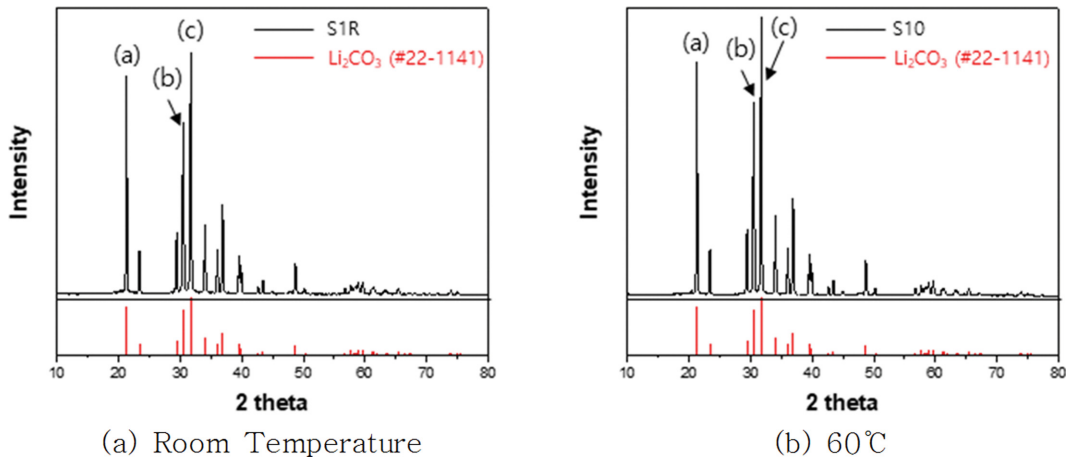


Fig. 3. XRD spectra for  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  powder prepared from  $\text{LiOH}$  solution according to the temperature.

Table 3  
Comparison of XRD peak intensity ratio between RT and 60°C

	2 $\theta$ (hkl)	Reference (%)	Room temperature (%)	60°C (%)
(a)	21.32 (-110)	85	92.06	86.63
(b)	30.61 (-202)	80	76.58	74.46
(c)	31.79 (002)	100	100	100

세기로 검출되는 것으로 알려져 있다. 이 결과를 합성한 상온 합성과 60°C 합성 조건의 XRD 분석 결과와 비교했을 때, 60°C의 합성 조건은 21.32° 86.63%로 레퍼런스인 85%에 매우 근접하는 약 1.63%의 오차를 확인할 수 있었으며, 상온 합성의 경우 92%로 레퍼런스와 비교해 약 7.06% 오차가 있는 것을 확인할 수 있었다.

수산화리튬으로부터 탄산리튬을 제조하는데 있어 높은 반응온도는 리튬이온으로의 해리 속도와 탄산리튬의 생성속도를 향상시켜 동일 반응시간에서 높은 회수율을 얻을 수 있었던 것으로 사료된다.

그러나 염화리튬과 황산리튬 용액에서는 동일한 실험 조건에서 탄산화 반응이 일어나지 않았다. Zhou 등[33]은  $\text{LiCl}$ 와  $\text{CO}_2$  가스의 반응은 열역학적 계산을 통하여  $\Delta G^0 > 0$ 이기 때문에 반응이 자발적으로 일어나지 않는다고 보고하였다. 그래서 반응에 관여한  $\text{HCl}$ 의 영향을 용매추출법으로 제거하여 탄산리튬 분말을 제조하였다[33].

앞서 언급한 바와 같이 염화리튬과 황산리튬은  $\text{CO}_2$

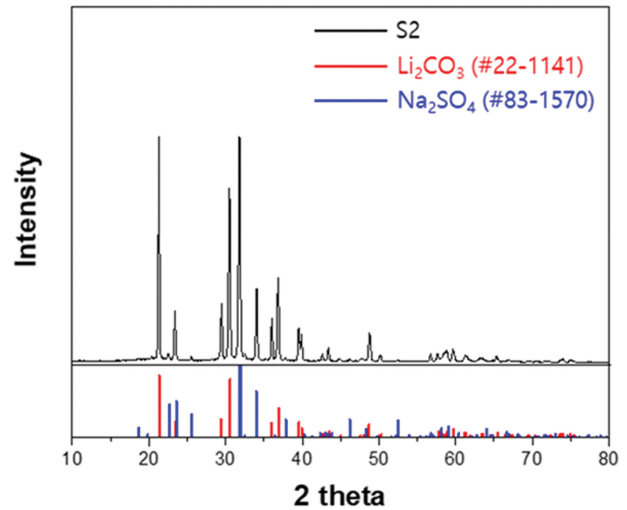


Fig. 4. XRD result of sample prepared the reaction  $\text{LiCl}$  solution and  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  solution.

가스의 공급만으로는 탄산리튬을 생성하지 않는다. 그러나 식(14)와 식(15)처럼 탄산나트륨을 첨가할 경우,  $\text{CO}_2$  가스의 공급 없이도 탄산리튬의 생성이 가능하다. Table 2의 열역학적 데이터를 이용하여 계산한 결과, 식(14)의  $\Delta G_m^0 = -24.617 \text{ kJ/mol}$ 이며, 식(15)의  $\Delta G_m^0 = -17.541 \text{ kJ/mol}$ 으로 두 반응 모두 자발적으로 가능하다.

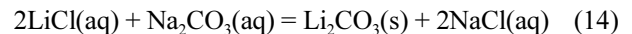
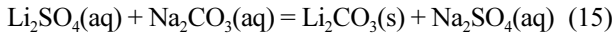


Table 4  
Results of synthetic trend for  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  from various reagents

Sample	Initial pH	Reaction temp. (°C)	Initial ionic conductivity (mS/cm)	Final pH	Final ionic conductivity (mS/cm)	Recovery rate (%)	Remark
$\text{LiOH}$	11.7	RT	325	12.5	93	69.8	Precipitation
$\text{LiOH-60}$	12.3	60	321	10.7	14	89.4	Precipitation
$\text{LiCl}$	6.4	RT	146	4.3	140	-	No reaction
$\text{Li}_2\text{SO}_4$	8.5	RT	84	4.6	81	-	No reaction

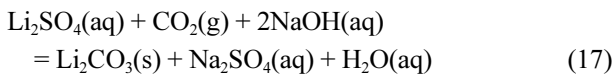
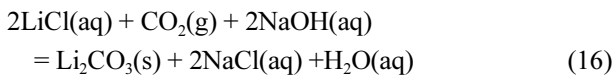
Table 5  
Results of synthesis of  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  by the reaction  $\text{NaOH}-\text{CO}_2$  and  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  solution as well as  $\text{LiCl}$  solution

Sample	Initial pH	Reaction temp. ( $^{\circ}\text{C}$ )	Initial ionic conductivity (mS/cm)	Final pH	Final ionic conductivity (mS/cm)	Recovery rate (%)	Remark
$\text{NaOH}-\text{Li}_2\text{SO}_4-\text{CO}_2$	8.5 → 11.4	50~60	114	8.1	88	16.7	Precipitation
$\text{NaOH}-\text{LiCl}-\text{CO}_2$	6.4 → 12.1	50~60	180	6.9	134	19.2	Precipitation



염화리튬 용액과 탄산나트륨 용액과의 반응을 통하여 얻어진 분말의 XRD 결과를 Fig. 4에 나타냈다. 수산화리튬 용액으로 제조한 분말과 유사하게 주요 성분은  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (#22-1141)로 분석되었으나, 이차상으로  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (#83-1570)이 검출되었다.  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 의 주요 피크(Main peak)의 위치가  $31.796^{\circ}$ 이고,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 는  $31.895^{\circ}$ 로 그 차이는 약  $0.1^{\circ}$ 에 불과하다. 또한  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 의  $34.101^{\circ}$ 와  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 의  $33.996^{\circ}$ 의 피크 역시 근접해 주요 피크를 이용한 두 상의 구분은 적합하지 않다. 그러나  $30^{\circ}$  미만에서 관찰된 피크의 존재로 인해 미량이나마  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 가 생성되었다고 판단된다.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 는 용해도가 높아 대부분 용해되어 수용액에 존재해야하나, 일부  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 가 석출된 것으로 판단된다. 따라서  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  이차상의 존재는 탄산화 반응 후 추가적인 수세 공정의 도입이 필요함을 의미한다.

염화리튬과 황산리튬 각각의 용액에 수산화나트륨 첨가제를 넣고  $\text{CO}_2$  가스와의 탄산화 반응을 시도하였다. 실험을 통한 검증에 앞서 열역학 계산결과, 염화리튬에 수산화나트륨과  $\text{CO}_2$  가스를 공급하는 식(16)의 경우  $\Delta G_m^0 = -83.356 \text{ kJ/mol}$ 이다. 황산리튬에 수산화나트륨과  $\text{CO}_2$  가스를 공급하는 식(17)의 경우  $\Delta G_m^0 = -76.280 \text{ kJ/mol}$ 이다. 따라서 열역학 계산상으로는 두 반응 모두 자발적이다.



우선, 염화리튬과 황산리튬 각각의 100 ml 용액에 수산화나트륨 5 M 용액 5 ml를 첨가하여 상온에서  $\text{CO}_2$  가스를 넣어주면서 30분 동안 반응을 시켰다. 황산리튬 용액의 초기 pH 및 전도도는 약 8.5 및 84 mS/cm였으나, 수산화나트륨 용액 첨가 후 pH 및 전도도는 약 11.4 및 114 mS/cm로 변화하였다. 상온에서 30분 동안의 반응시간에서는 탄산리튬 분말이 생성되지 않았으나, 온도를 상승시키면서 반응을 시킨 결과 약 50~60 $^{\circ}\text{C}$ 에서 탄산리튬 분말이 생성되기 시작되어 최종 90분 반응시간 후의 회수율은 약 16.7%였다. 염화리튬 용액의 경우에는 초기 pH 및 전도도는 약 6.4 및 146 mS/cm였으나,

수산화나트륨 용액 첨가 후 pH 및 전도도는 약 12.1 및 180 mS/cm로 변화하였다. 상온에서 수 분 후에 탄산리튬 분말이 생성되기 시작하였으며, 약 50~60 $^{\circ}\text{C}$ , 최종 90분 반응시간 후의 회수율은 약 19.2%였다. 최종적으로 염화리튬 및 황산리튬 형태의 리튬용액으로부터  $\text{CO}_2$  가스와의 반응을 통한 탄산리튬 분말 제조의 경우에는 수산화리튬을 첨가제로 이용하여 제조할 수 있으나, 회수율 측면에서 효율이 낮아 산업적으로 이용하기에는 적합하지 않다고 판단된다.

#### 4. 결 론

수산화리튬, 염화리튬, 그리고 황산리튬으로 제조한 리튬 함유 용액과  $\text{CO}_2$  가스를 이용한 기상-액상 반응으로부터 탄산리튬 분말을 제조하는 실험을 실시하였으며, 아울러 화학반응에 대한 열역학적 해석을 통하여 다음과 같은 결론을 도출하였다.

1) 수산화리튬 용액과  $\text{CO}_2$  가스와 직접적 반응에 의하여 탄산리튬을 제조할 수 있었다. 실온 반응의 경우, 69.8%의 탄산리튬 회수율을 나타내었으며, 약 60 $^{\circ}\text{C}$ 에서는 약 89.4%의 회수율을 나타내었다.

2) 염화리튬과 황산리튬 용액은  $\text{CO}_2$  가스만으로는 탄산리튬이 생성되지 않았으며, 이는 열역학적 계산을 통하여  $\Delta G^0 > 0$ 이기 때문에 자발적 반응이 일어나지 않는다는 사실과 일치하였다.

3) 황산리튬 용액과 탄산나트륨 용액과의 반응에 있어서는 열역학적으로  $\Delta G^0 < 0$ 이기 때문에 자발적인 반응이 일어날 수 있다고 예측된다. 실제 반응에 있어서 상온에서는 탄산리튬이 생성되지 않았지만, 온도를 상승시키면 반응이 일어나기 시작하였으나, 최종적 분말에는 불순물로서  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 가 검출되어 합성 후에 수세공정으로 불순물 제거 공정을 통한 고액분리가 필요하며 수세공정이 투입됨에 따라 생성된 탄산리튬의 용해도에 의해 회수율에 영향을 미치리라 판단된다.

4) 염화리튬과 황산리튬 용액과  $\text{CO}_2$  가스와 직접적인 반응이 일어날 수 있도록 첨가제로 수산화나트륨을 첨가제로 반응시키는 경우 열역학적으로  $\Delta G^0 < 0$ 로 되어 반응이 자발적으로 가능하다. 염화리튬의 경우, 실온에서 반응이 일어나기 시작하였으며, 약 60 $^{\circ}\text{C}$ 의 반응온도에서

는 약 19.2%의 리튬회수율을 얻을 수 있었다. 황산리튬의 경우, 실온에서는 반응이 일어나지 않았지만, 온도 상승에 따라 반응이 일어나 약 60°C의 반응온도에서는 약 16.7%의 리튬 회수율을 얻을 수 있었다.

5) 결론적으로, 리튬함유 용액으로부터 CO<sub>2</sub> 가스와의 반응을 통하여 탄산리튬을 제조하기 위하여서는 수산화리튬 용액으로 변환시켜 반응하는 것이 제일 효율적이었으며, 또한 온도를 상승시키면 리튬 회수율이 증가함을 알 수 있었다.

본 연구에서는 여러 가지 리튬 함유 용액으로부터 리튬을 회수하는 연구를 열역학적 관점에서 실시하였으며, 다음 연구를 통하여 수산화리튬의 탄산화반응의 최적화에 대한 보고를 실시할 예정이다.

## 감사의 글

본 연구는 2019년도 산업통상자원부의 재원으로 한국산업기술평가평가원(KEIT)의 지원을 받아 수행한 연구 과제입니다(청정생산기반산업공생기술개발사업 No. 20004128).

## References

- [ 1 ] S. Kim, S. Cho and C. Nam, "Development of fine mineral processing technology for lithium and mica", Report of Ministry of Commerce Industry and Energy (2003) 12.
- [ 2 ] U. Chon, G. Han, K. Kim and K.H. Kim, "Current status of lithium resources", J. Korean Inst. of Resources Recycling 19 (2010) 3.
- [ 3 ] B. Kim, S. Kim and J. Lee, "Extraction of lithium from lepidolite through intensive grinding with calcium sulfate hemihydrate followed by water leaching", J. of Korean Inst. of Resources Recycling 26 (2017) 47.
- [ 4 ] D.W. Kim and S.T. Jang, "Recovery of lithium and leaching behavior of NCM powder by carbon reductive treatment from Li(NCM)O<sub>2</sub> system secondary battery scraps", J. Korean Inst. of Resources Recycling 22 (2013) 62.
- [ 5 ] D.W. Kim, S.T. Jang and K.M. Baek, "Recovery of lithium and leaching behavior of NCM powder by hydrogen reductive treatment from NCM system li-ion battery scraps", J. Korean Inst. of Resources Recycling 22 (2013) 43.
- [ 6 ] B. Swain, "Cost effective recovery of lithium from lithium ion battery by reverse osmosis and precipitation: a perspective", J. Chem. Technol. Biotechnol. 93 (2018) 311.
- [ 7 ] L. Li, V.G. Deshmane, M.P. Paranthaman, R. Bhave, B.A. Moyer and S. Harrison, "Lithium recovery from aqueous resources and batteries: a brief review", Johnson Matthey Technol. Rev. 62 (2018) 161.
- [ 8 ] J.J. Lee and J.D. Chung, "A study on the cobalt and lithium recovery from the production scraps of lithium secondary battery by high efficient and eco-friendly method", J. of Korean Inst. of Resources Recycling 19 (2010) 51.
- [ 9 ] V.T. Nguyen, J.C. Lee, J.K. Jeong, B.S. Kim and B.D. Pandey "The separation and recovery of nickel and lithium from the sulfate leach liquor of spent lithium ion batteries using PC-88A", Korean Chem. Eng. Res. 53 (2015) 137.
- [ 10 ] W. Gao, X. Zhang, X. Zheng, X. Lin, H. Cao, Y. Zhang and Z.H.I. Sun, "Lithium carbonate recovery from cathode scrap of spent lithium-ion battery – a closed-loop process", Environ. Sci. Technol. 51 (2017) 1662.
- [ 11 ] L. Li, J. Ge, F. Wu, R. Chen, S. Chen and B. Wu, "Recovery of cobalt and lithium from spent lithium ion batteries using organic citric acid as leachant", J. Hazard. Mater. 176 (2010) 288.
- [ 12 ] F. Leroux, C. Dessemond, G. Soucy and N. Laroche, "Impact of the impurities on lithium extraction from β-spodumene in the sulfuric acid process", Min. Eng. 129 (2018) 1.
- [ 13 ] Y. Chen, Q. Tian, B. Chen, X. Shi and T. Liao, "Preparation of lithium carbonate from spodumene by a sodium carbonate autoclave process", Hydrometallurgy 109 (2011) 43.
- [ 14 ] G. Kuang, Y. Liu, H. Li, S. Xing, F. Li and H. Guo, "Extraction of lithium from β-spodumene using sodium sulfate solution", Hydrometallurgy 177 (2018) 49.
- [ 15 ] L. Medina, Fernando, E. Naggari and M. Mohamed, "An alternative method for the recovery of lithium from spodumene", Metal. Trans. B 15B:4 (1984) 725.
- [ 16 ] L. Barbosa, G. Valente, R. Orosco and J. Gonzalez, "Lithium extraction from β-spodumene through chlorination with chlorine gas", Min. Eng. 56 (2014) 29.
- [ 17 ] V.T. Luong, D.J. Kang, J.W. An, D.A. Dao, M.J. Kim and T. Tran, "Iron sulphate roasting for extraction of lithium from lepidolite", Hydrometallurgy 141 (2014) 8.
- [ 18 ] T.T. Hien-Dinh, V.T. Luong, R. Gieré and T. Tran, "Extraction of lithium from lepidolite via iron sulphide roasting and water leaching", Hydrometallurgy 153 (2015) 154.
- [ 19 ] Q. Yan, X. Li, Z. Wang, X. Wu, J. Wang, H. Guo, Q. Hu and W. Peng, "Extraction of lithium from lepidolite by sulfation roasting and water leaching", Int. J. Min. Process, 11-111 (2012) 1.
- [ 20 ] V.T. Luong, D.J. Kang, J.W. An, M.J. Kim and T. Tran, "Factors affecting the extraction of lithium from lepidolite", Hydrometallurgy 134-135 (2013) 54.
- [ 21 ] Q. Yan, X. Li, Z. Wang, J. Wang, H. Guo, Q. Hu, W. Peng and X. Wu, "Extraction of lithium from lepidolite using chlorination roasting-water leaching process", Trans. Nonferrous Met. Soc. China 22 (2012) 1753.
- [ 22 ] G.O.G. Löf and W.K. Lewis, "Lithium chloride from lepidolite", Ind. Eng. Chem. 34 (1942) 209.
- [ 23 ] H. Guo, G. Kuang, H. Wan, Y. Yang, H. Yu and H. Wang, "Enhanced acid treatment to extract lithium from lepidolite with a fluorine-based chemical method", Hydrometallurgy 183 (2019) 9.
- [ 24 ] O. Sitando and P.L. Crouse, "Processing of a zimbabwean petalite to obtain lithium carbonate", Int. J. Min. Process 102-103 (2012) 45.

- [25] T.G. Maschler, B. Friedrich, R. Weyhe, H. Heegn and M. Rutz, "Development of a recycling process for Li-ion batteries", *J. Power Sources* 207 (2012) 173.
- [26] D.W. Kim, J.R. Park, N.K. Ahn, G.M. Choi, Y.H. Jin and J.K. Yang, "A review on the recovery of the lithium carbonate powders from lithium containing substances", *J. Korean Cryst. Growth Cryst. Technol.* 29 (2019) 91.
- [27] S.H. Kim, "Preparation of lithium carbonate from lithium ion in aqueous solution", Master Thesis, Pukyong National University (2014).
- [28] C. Zhao, Y. Zhang, H. Cao, X. Zheng, T.V. Gerven, Y. Hu and Z. Sun, "Lithium carbonate recovery from lithium-containing solution by ultrasound assisted precipitation", *Ultrasonics Sonochemistry* 52 (2019) 484.
- [29] S.K. Park and K.S. Park, "A method of producing lithium carbonate using brine", Korea patent, 10-2012-00014828 (2012).
- [30] N. Chen, E. Zhou, D. Duan and X. Yan, "Mechanochemistry synthesis of high purity lithium carbonate", *Korean J. Chem. Eng.* 34 (2017) 2748.
- [31] Y. Sun, X. Song, J. Wang and J. Yu, "Preparation of  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  by gas-liquid reactive crystallization of  $\text{LiOH}$  and  $\text{CO}_2$ ", *Cryst. Res. Technol.* 47 (2012) 437.
- [32] Y. Lu, Y. Liu, C. Zhou and G. Luo, "Preparation of  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  nanoparticles by carbonation reaction using a microfiltration membrane dispersion microreactor", *Ind. Eng. Chem. Res.* 53 (2014) 11015.
- [33] Z. Zhou, F. Liang, W. Qin and W. Fei, "Coupled reaction and solvent extraction process to Form  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ : mechanism and product characterization", *AIChE J.* 60 (2014) 282.