

재결정화법을 이용한 탄산리튬 내 황산이온 제거에 관한 연구

김기훈 · 조연철 · 장인환 · §안재우

대진대학교 신소재공학과

A Study on the Removal of Sulfate in Li_2CO_3 by Recrystallization

Ki-Hun Kim, Yeon-Chul Cho, In-Hwan Jang and §Jae-Woo Ahn

Department of Advanced Materials Sci. & Eng., Daejin University, Korea

요 약

증류수 및 염산용액을 사용하여 용해 및 재결정화 공정을 통한 탄산리튬 내 황산이온(SO_4^{2-}) 제거에 관한 연구를 진행하였다. 증류수를 사용하여 탄산리튬 용해 시 용액 온도가 감소할수록 탄산리튬의 용해량이 증가하여 2.5 °C에서 약 1.50 wt.%의 용해량을 나타내었다. 또한 해당 탄산리튬 용해액을 사용하여 탄산나트륨을 첨가하며 재결정화할 경우, 온도 증가에 따라 재결정화율이 증가하여 95 °C에서 49.00 %의 재결정화율을 나타내었다. 한편, 염산 용액을 사용한 탄산리튬 용해 시 반응 온도의 영향은 없었으며 염산농도가 증가함에 따라 탄산리튬의 용해량이 증가하여 2.0 M 염산 용액에서 7.10 wt.%를 나타내었다. 또한 이 용액을 사용하여 탄산나트륨을 첨가하며 재결정화를 진행하였을 때 반응 온도 70 °C에서 탄산리튬의 재결정화율은 86.10 %이었고, 황산이온 제거율은 96.50 % 이상이었다. 이후 수세 과정을 통하여 재결정화된 탄산리튬으로부터 나트륨을 99.10 % 이상, 황산이온을 99.90 % 이상 제거하여 순도 99.10 %의 정제된 탄산리튬을 회수할 수 있었다.

주제어 : 리튬, 재결정화, 정제, 황산이온, 탄산리튬

Abstract

In order to remove sulfate(SO_4^{2-}) and purify the Li_2CO_3 , dissolution and recrystallization of crude Li_2CO_3 using distilled water and HCl solution was performed. When Li_2CO_3 was dissolved using distilled water, the amount of dissolved Li_2CO_3 (wt.%) increased as the solution temperature decrease and showed about 1.50 wt.% at 2.5°C. In addition, when Na_2CO_3 was added and the Li_2CO_3 solution was recrystallized, the recrystallization(%) increased with increasing temperature, resulting in a 49.00 % at 95 °C. On the other hand, when Li_2CO_3 was dissolved using HCl solution, there was no effect of reaction temperature. As the concentration of HCl solution increased, the amount of dissolved Li_2CO_3 (wt.%) increased, indicating 7.10 wt.% in 2.0 M HCl solution. When the LiCl solution was recrystallized by adding Na_2CO_3 , it exhibited a recrystallization(%) of 86.10 % at a reaction temperature of 70 °C, and showed a sulfate ion removal(%) of 96.50 % or more. Finally, more than 99.10 % of Na and more than 99.90 % of sulfate were removed from the recrystallized Li_2CO_3 powder through water washing, and purified Li_2CO_3 with a purity of 99.10 % could be recovered.

Key words : Lithium, Recrystallization, Purification, Sulfate, Lithium carbonate

· Received : September 28, 2020 · Revised : November 11, 2020 · Accepted : November 18, 2020

§ Corresponding Author : Jae-Woo Ahn (E-mail : jwahn@daejin.ac.kr)

Advanced Materials Science & Engineering, Daejin University, 1007 Hoguk-ro, Pocheon-si, Gyeonggi-do 11159, Korea

©The Korean Institute of Resources Recycling. All rights reserved. This is an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/>), which permits unrestricted non-commercial use, distribution and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

1. 서 론

리튬의 지각 내 함유량은 0.0006 %이며 일반적으로 원광 16 %, 염화리튬의 형태로 84 %로 존재하며, 대부분이 염수의 형태로 부존하고 있다. 자원의 지역적 편재가 심하고, 생산 기술 역시 소수의 국가들만 보유하고 있고, 일반적인 산업에서부터 첨단 산업에 이르기 까지 광범위한 분야에서 사용되고 있다. 전기차 배터리 등으로 지속적인 수요가 예상되기 때문에, 전 세계 각국에서 리튬 확보를 위한 노력을 기울이고 있다. 리튬이 부존하고 있지 않은 우리나라의 경우 산업에 필요한 리튬을 해외에서 전량 수입하고 있으며, 또한 리튬 수요 증가 및 수입 가격 상승으로 인하여 리튬의 확보를 위한 여러 노력을 기울이고 있다. 배터리의 주 원료인 탄산리튬을 생산하는 방법은 원광 및 염수로부터 탄산리튬을 제조하는 방법이 있는데 원광으로부터 파분쇄를 거쳐 정광 생산 후 배소를 통하여 상변화 시켜 침출하는 방법의 경우 제조단가가 높은 편이며, 배소 단계에서 작업환경에 해로운 영향을 야기한다는 단점이 있다¹⁾. 염수로부터 탄산리튬을 제조하는 방법은 자연 증발과 증발농축법에 의한 공정이 상용화 되어있지만, 염수 내 불순물이 많아 정제가 필요하며 리튬의 농도 역시 낮아 농축에 필요한 에너지 소비량도 높고 긴 시간이 소모된다는 단점이 있다²⁾. 고순도의 탄산리튬은 리튬 이차전지의 제조에 있어 필수적이며 국내에서도 탄산리튬 공급은 매우 중요한 부분을 차지한다. 자원이 없는 우리나라는 이러한 리튬의 확보를 위해 폐 이차전지에서 재활용하여 사용하는 것이 필수적이며 이에 따라 제조사마다 성분의 차이는 있지만 코발트, 니켈, 망간 등의 유가금속과 2.00~7.00 wt.%의 리튬을 함유하고 있는 폐 리튬 이차전지로부터 리튬을 회수하여 리튬화합물을 제조하는 여러 연구가 진행되고 있다. 이러한 폐전지 양극 활물질을 황산으로 침출하여 코발트, 니켈, 망간 및 리튬 등이 용해된 침출 용액으로부터 용매추출법을 통하여 단계적으로 망간, 코발트 및 니켈의 분리·회수가 가능하다³⁻⁵⁾. 용매추출 이후 리튬이 3.00~4.00 g/L 정도 함유된 추출 용액을 얻을 수 있으며 이러한 리튬 함유 용액에서 리튬을 재활용하기 위해 탄산화 과정을 통한 탄산리튬으로의 회수가 가능하다⁶⁾. 이와 같이 생산된 조 탄산리튬(Crude Li₂CO₃)에는 결정내부에 도핑된 황산이온(SO₄²⁻)이 불순물로 존재하여 재사용할 경우 리튬 이차전지의 충방전 효율을 감소시킨다. 따라서 본

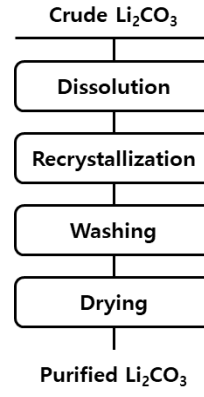


Fig. 1. Flow chart of Li₂CO₃ purification process.

연구에서는 조 탄산리튬으로부터 황산이온을 제거하여 탄산리튬을 정제하기 위한 연구를 진행하고자 하였다. Fig. 1에 탄산리튬 내에 존재하는 황산이온을 제거하기 위한 용해 및 재결정화 공정도를 나타내었다. 탄산리튬에 황산이온이 표면에 흡착되어 있을 경우에는 단순 수세 등을 통해 제거가 가능하지만 결정내부에 도핑 상태로 존재할 경우에는 단순 수세로 제거가 어렵다. 실제로 Wei 등의 연구에 의하면 결정 내부에 도핑상태로 많은 양이 존재한다고 보고하고 있다⁷⁾. 따라서 이러한 조 탄산리튬에서 황산이온 등 불순물을 제거하기 위해서는 결정을 용해시켜 도핑된 황산이온을 분리한 후 재결정화 하여 다시 탄산리튬으로 제조하는 방법이 필요하다. 이와 관련하여 증류수를 사용한 탄산리튬 내 황산이온 제거에 관한 기초 연구가 진행된 바 있다⁸⁾. 한편, 탄산리튬 제조 시 80 % 이상의 회수율을 달성하기 위해서 일정 수준 이상의 용액 중 리튬 농도가 필요하지만⁹⁾, 탄산리튬을 증류수에 용해하였을 때 온도가 낮아질수록 용해가 더 잘 되는 특성을 나타냄에도 불구하고 그 용해량이 높지 않은 수준이다¹⁰⁾. 따라서 증류수에 용해 시 탄산리튬의 용해량이 낮은 문제점을 해결하기 위해 탄산리튬 용해량을 증가시킬 수 있는 방안이 필요하다. 본 연구에서는 이러한 탄산리튬의 용해량을 증가시키기 위해 염산용액을 사용하여 용해량을 증가시키고 결정 내 도핑된 황산이온(SO₄²⁻)을 분리한 후 재결정화 반응 및 수세를 통해 황산이온을 제거한 정제된 탄산리튬을 제조하고자 하였다. 증류수 및 염산용액을 사용하여 탄산리튬의 용해 거동과 재결정화를 통해 황산이온 등의 불순물 제거 거동을 고찰하고 이러한 불순물이 제거

Table 1. Composition of crude Li_2CO_3 (powder)

Elements	Li	Na	SO_4^{2-}	P	Fe	Ca	Mg	Co
Conc. (mg/kg)	184,054.00	1,580.00	1,959.00	58.35	5.39	27.55	3.94	2.66

된 정제된 탄산리튬을 회수할 수 있는 최적 공정 조건을 도출하기 위한 기초 연구를 실시하고자 하였다.

2. 실험 재료 및 방법

2.1. 실험 재료 및 장치

업체에서 입수한 황산이온이 함유된 조 탄산리튬(Crude lithium carbonate)을 입도 크기 106 μm 이하의 시료를 선별하여 사용하였으며, 조성은 Table 1과 같다. 각 실험 단계에서 모두 이중자켓 반응조와 항온수조를 이용하여 실험 온도를 일정하게 유지하였으며, 증류수 및 염산 용액을 사용하여 탄산리튬의 용해 거동을 살펴보았다. 이후 이 용액을 사용하여 재결정화를 진행하였다.

2.2. 실험 방법

2.2.1. Li_2CO_3 용해

증류수 및 염산 용액을 사용하여 탄산리튬의 용해 거동을 살펴보기 위한 실험을 실시하였다. 고액 농도, 반응 온도를 실험 변수로 하고, 염산 용액 사용 시 추가로 염산 용액 농도를 변수로 조절하며 자력 교반기를 사용하여 반응하였다. 증류수에 대한 용해 실험의 경우 2시간, 염산 용액에 대한 용해 실험의 경우 1시간 반응하여 실험을 진행하였다. 탄산리튬의 경우 낮은 온도에서 용해가 더 잘 되는 특성을 갖기 때문에 상온 이하 온도에서 실험을 실시하였으며, 용매가 반응 온도에 도달하였을 때 탄산리튬 원료를 첨가하여 실험을 진행하였다. 염산 용액과 탄산리튬의 반응 시 이산화탄소 가스의 발생으로 인하여 용액이 넘쳐흐를 수 있어 탄산리튬 원료를 소분하여 투입하였다. 용해 반응 후 진공 여과 장치를 이용하여 고/액 분리하였으며, 액상을 샘플링한 후 잔사를 100 °C 로에서 건조하여 회수하였다. 실험 후 ICP-AES (Perkin Elmer/Optima-4300 DV)를 사용하여 액상 샘플 내 Li의 농도를 분석하여 식 (1)에 의해 Li_2CO_3 의 용해량을 계산하였다.

$$\text{Lithium carbonate (wt. \%)} = \frac{\text{Weight of dissolved Li}_2\text{CO}_3}{\text{Weight of solvent}} \times 100 \quad (1)$$

2.2.2. Li_2CO_3 의 재결정화

증류수 및 염산으로 용해한 탄산리튬 용액을 재결정화하기 위하여 실험을 진행하였다. 이 경우 탄산리튬 재결정화 과정에서 탄산이온 공급원으로 탄산나트륨을 첨가하였다⁷⁾. 재결정화율을 높이기 위하여 용액 온도 70 °C 이상 반응 온도에서 진행하였으며 이때, 반응 중 용액의 증발을 방지하기 위하여 콘덴서를 설치하였다. 탄산리튬 용해액에 탄산나트륨 첨가 후 승온 및 교반을 시작하였고 용액이 반응 온도에 도달하였을 때 1시간 반응 후 진공 여과 장치를 이용하여 고/액 분리하였다. 여과 후 액상을 샘플링 하였고, 고체 샘플을 100 °C 로에서 건조한 후 회수하였다. 이후 ICP-AES를 사용하여 샘플을 분석하였으며 식 (2)에 의해 Li_2CO_3 의 재결정화율을 계산하였다.

$$\text{Recrystallization (\%)} = \frac{C_i - C_f}{C_i} \times 100 \quad (2)$$

(C_i = initial conc. of Li, C_f = final conc. of Li)

3. 결과 및 고찰

3.1. Li_2CO_3 의 용해

3.1.1. 증류수를 사용한 Li_2CO_3 용해

Table 1의 조성을 갖는 조 탄산리튬 원료를 증류수 및 염산 용액을 사용하여 용해시키며 탄산리튬의 용해 거동을 고찰하였다. 반응 온도 5 °C에서 증류수를 사용하여 고액 농도 9.00~21.00 g/L의 탄산리튬을 2시간 용해 후 탄산리튬의 용해량을 조사하여 Fig. 2에 나타내었다. 그림으로부터, 고액 농도 9.00~14.00 g/L에서 탄산리튬의 용해량은 0.90~1.40 wt.%로 완전용해 되어 진공 여과 시 잔사가 존재하지 않았으며, 15.00~21.00 g/L의 고액 농도에서 모두 1.50 wt.%의 용해량을 나타내었다. 한편, 반응 온도에 따른 탄산리튬의 용해 거동을 살펴보기 위하여 반응 온도를 2.5~25 °C로 조절하여 2시간 반응 후 탄산리튬의 용해량을 Fig. 3에 나타내었다. 그림의 결과에서 반응 온도 2.5 °C에서 1.50 wt.%를 나타내었고, 온도가 증가할수록 탄산리튬의 용해량이 감소하여 5, 10, 15, 25 °C에서

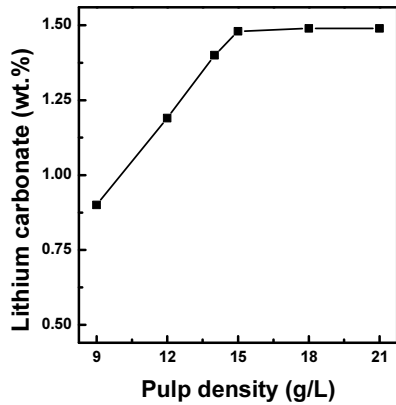


Fig. 2. Effect of pulp density on the Li_2CO_3 dissolution (5 °C, 2 hr, 300 RPM).

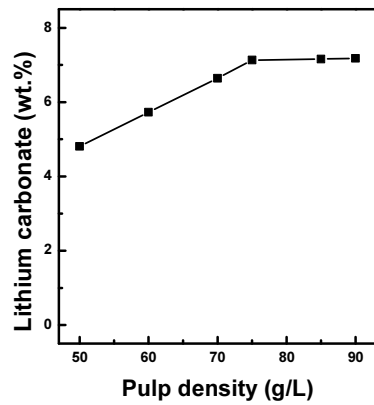


Fig. 4. Effect of pulp density on the Li_2CO_3 dissolution (5 °C, 300 RPM, 1 hr, 2.00 M HCl).

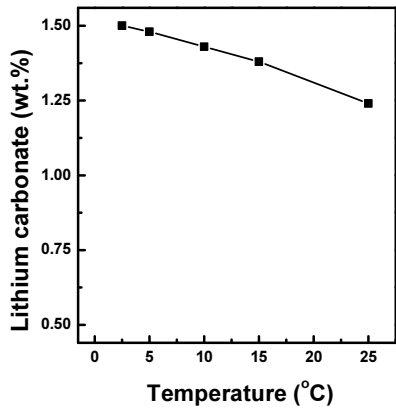


Fig. 3. Effect of temperature on the Li_2CO_3 dissolution (S/L: 15.00 g/L, 2 hr, 300 RPM).

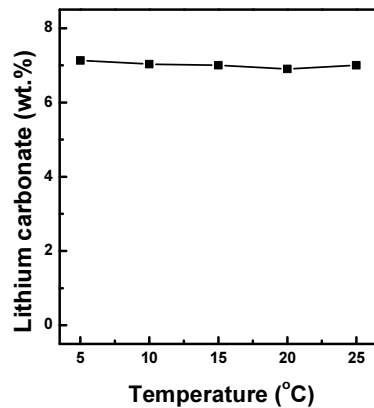


Fig. 5. Effect of temperature on the Li_2CO_3 dissolution (S/L: 75.00 g/L, 300 RPM, 1 hr, 2.00 M HCl).

각각 1.48, 1.43, 1.38, 1.24 wt.%를 나타내었다. 따라서 증류수를 사용하여 탄산리튬 용해 시에는 5 °C 이하 온도에서 고액 농도 15.00 g/L로 조절하여 용해하는 것이 바람직하다.

3.1.2. 염산용액을 사용한 Li_2CO_3 용해

증류수를 사용하여 탄산리튬 용해 시 1.50 wt.% 정도로 낮은 용해량을 나타내었으며 이에 탄산리튬의 용해량을 높이기 위하여 Table 1의 조성을 갖는 조 탄산리튬 원료 및 염산 용액을 사용하여 탄산리튬의 용해 거동을 살펴보기 위한 실험을 실시하였다. 이때 반응식은 식 (3)과 같이 나타낼 수 있다. 반응 온도 5 °C에서 2.00 M 염산 용액을 사용, 탄산리튬을 고액 농도 50.00~90.00 g/L로 조절

하여 투입하고 1시간 용해 반응 후 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 실험 결과, 고액 농도가 증가할수록 탄산리튬의 용해량이 증가하여 50.00 g/L에서 4.80 wt.%를 나타내었고 75.00 g/L 이상에서 7.10~7.20 wt.%로 변화가 거의 없었다. 한편, 반응 온도가 탄산리튬 용해에 미치는 영향을 알아보기 위하여 2.00 M 염산 용액을 사용, 고액 농도 75.00 g/L에서 반응 온도를 5~25 °C로 조절하여 용해 반응 후 이에 대한 실험 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 그림으로부터 모든 반응 온도에서 탄산리튬의 용해량은 6.90~7.10 wt.%로 반응 온도의 경우 탄산리튬의 용해량에 대하여 큰 영향이 없었다. 또한 염산 용액 농도가 미치는 영향을 알아보기 위하여 염산 용액 농도를 1.00~3.20 M로 조절하며 5 °C에서 75.00 g/L의 탄산리튬을 용해하여 실험

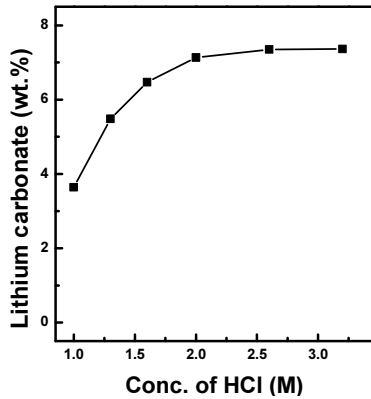
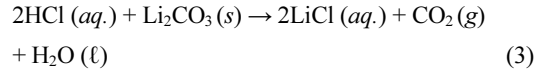


Fig. 6. Effect of HCl conc. on the Li₂CO₃ dissolution (S/L: 75.00 g/L, 5 °C, 300 RPM, 1 hr).

한 후 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 실험 결과로부터 염산 농도가 증가할수록 탄산리튬의 용해량은 증가하여 1.00 M 염산 용액을 사용 시 약 3.60 wt.%의 용해량을 나타내었으며 2.00 M 염산 용액 사용 시 7.10 wt.%의 용해량을 나타내었다. 한편, 2.60~3.20 M 염산 용액에 용해 시 용해량 증가 거동이 점차 둔화되는 경향을 보이니 염산 용액 농도가 높아짐에 따라 고액 농도를 높여 탄산리튬을 용해할 경우 용해량이 증가할 것으로 사료된다. 염산 용액의 농도가 높아질수록 탄산리튬의 용해는 더욱 용이하나, 작업환경에서의 위험요소가 있어 염산 용액과 탄산리튬 반

응 시 2.00 M 염산을 사용하여 75.00 g/L의 고액 농도로 용해하는 것이 바람직하다.



3.2. Li₂CO₃ 재결정화

3.2.1. 증류수에 용해한 Li₂CO₃ 재결정화

증류수를 사용하여 탄산리튬을 용해한 용액의 조성은 Table 2와 같다. 이 용액을 사용하여 식 (4)와 같은 반응을 통한 탄산리튬의 재결정화 거동을 살펴보기 위한 실험을 실시하였다. 먼저, 재결정화에 미치는 반응 온도의 영향을 알아보기 위하여 70~95 °C에서 리튬 농도 대비 탄산나트륨을 1.00 당량 첨가하여 1시간 동안 반응시켰으며 이에 대한 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이 반응 온도 70~95 °C에서 약 36.00~49.00 %의 재결정화율을 나타내었다. 반응 온도가 높아질수록 증류수에 대하여 용해량이 낮아지는 탄산리튬의 특성상 95 °C에서 가장 높은 재결정화율을 보였으나 재결정화율이 50.00 %를 넘지 못하였다. 하지만 황산이온 제거율의 경우 70 °C 이상 온도에서 99.00 % 이상이었다. 이어서 재결정화에 미치는 탄산나트륨 첨가 영향을 고찰하기 위하여 리튬 농도 대비 탄산나트륨 당량을 식 (4)에 따라 0.25, 0.50, 0.75,

Table 2. Composition of the initial solution (Dissolved in distilled water)

Elements	Li	Na	SO ₄ ²⁻
Conc. (mg/L)	2,634.60	20.26	42.75

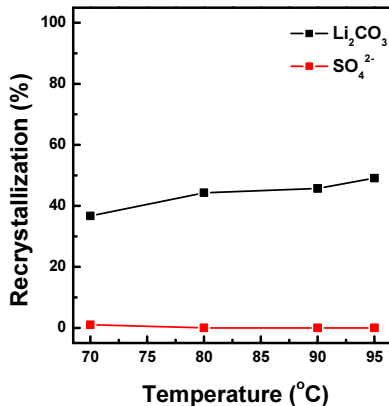


Fig. 7. Effect of temperature on the recrystallization (300 RPM, 1 hr, equivalent 1.00).

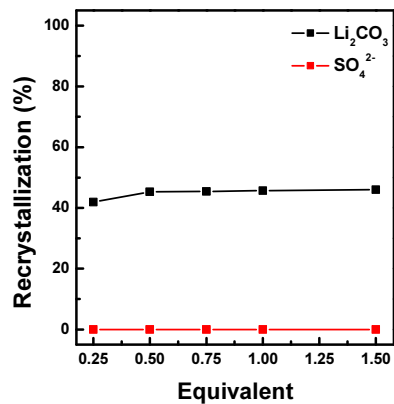


Fig. 8. Effect of Na₂CO₃ equivalent on the recrystallization (90 °C, 300 RPM, 1 hr).

Table 3. Composition of the initial solution (Dissolved in 2.0 M HCl)

Elements	Li	Na	SO ₄ ²⁻
Conc. (mg/L)	13280.28	64.31	192.93

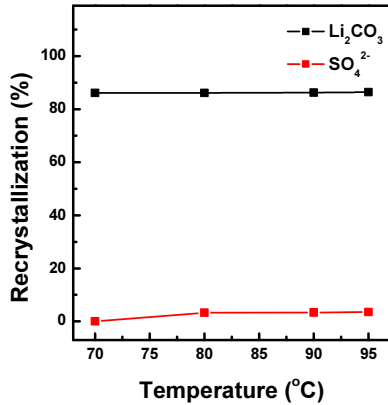


Fig. 9. Effect of temperature on the recrystallization (300 RPM, 1 hr, equivalent 1.00).

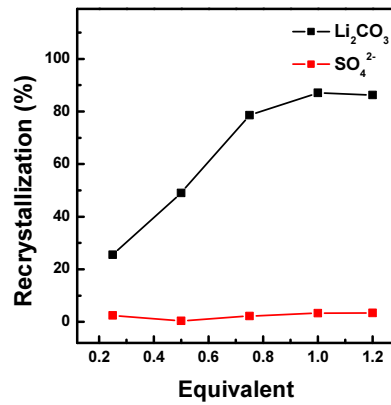
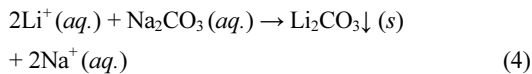


Fig. 10. Effect of Na₂CO₃ equivalent on the recrystallization (300 RPM, 1 hr, 90 °C).

1.00, 1.50 당량 첨가하여 90 °C에서 반응시킨 후 탄산리튬 재결정화율을 Fig. 8에 나타내었다. 탄산나트륨을 0.25 당량 첨가할 경우 약 42.00 %의 재결정화율을 보였으며, 0.50 당량 이상에서는 45.00~46.00 %의 재결정화율을 나타내었다. 이때 황산이온의 경우 모든 영역에서 99.00 % 이상의 제거율을 나타내었다. 따라서 증류수에 용해한 탄산리튬을 재결정화 할 경우 반응 온도 80 °C 이상에서 탄산나트륨을 0.50 당량 이상 첨가하여 반응하는 것이 바람직하다고 사료된다.

나타내었으며, 황산이온의 경우 96.50 % 이상의 제거율을 나타내었다. 이어서 탄산나트륨 첨가량의 영향을 고찰하기 위하여 90 °C에서 탄산나트륨을 리튬 농도 대비 0.25, 0.50, 0.75, 1.00, 1.20 당량 첨가하며 재결정화율을 조사하여 그 결과를 Fig. 10에 나타내었다. 실험 결과에서 알 수 있듯이 90 °C에서 탄산나트륨을 0.25~0.75 당량 첨가하였을 때, 재결정화율은 25.60 %, 49.10 %, 78.60 %로 꾸준히 증가하였으나 1.00 당량 이상 첨가하였을 때 증가율이 소폭 감소하는 경향을 보였다. 따라서 이 경우 탄산나트륨을 1.00 당량 첨가하는 것이 바람직한 것으로 사료된다. 한편 재결정화 후 황산이온은 약 96.50 % 이상의 제거율을 나타내었다. 따라서 염화리튬 용액으로부터 탄산리튬의 재결정화 시 70 °C 이상 반응 온도에서 탄산나트륨을 1.00 당량 첨가하여 반응하는 것이 바람직하며 단순 증류수를 사용하여 조 탄산리튬을 용해한 후 재결정화하는 것보다 염산 용액에 용해하여 탄산리튬의 용해량을 높은 탄산리튬 용해액을 사용하여 재결정화하는 것이 재결정화율 개선에 도움이 되는 것을 알 수 있다.



3.2.2. 염화리튬(LiCl)용액에서 Li₂CO₃의 재결정화

2.00 M 염산 용액을 사용하여 탄산리튬의 용해 반응 후 제조한 Table 3의 조성을 갖는 염화리튬 용액을 사용하여 반응 온도 및 탄산나트륨 첨가량에 따른 탄산리튬의 재결정화 거동을 고찰하였다. 이에 대한 반응식은 식 (5)와 같다. 먼저 반응 온도의 영향을 알아보기 위하여 반응 온도 70 °C, 80 °C, 90 °C, 95 °C에서 탄산나트륨을 리튬 농도 대비 1.00 당량을 첨가하여 재결정화 실험을 실시한 후 그 결과를 Fig. 9에 나타내었다. 실험 결과, 반응 온도 70~95 °C에서 86.10~86.40 %의 탄산리튬 재결정화율을

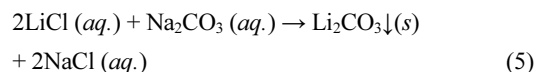


Table 4. Composition of purified Li_2CO_3 (powder)

	Elements	Li	Na	SO_4^{2-}
Before washing	Conc. (mg/kg)	154808.25	73021.00	150.32
After washing	Conc. (mg/kg)	186154.61	682.04	N/D

3.3. 탄산리튬 분말 제조 후 수세

염화리튬 용액으로부터 탄산리튬을 재결정화한 후, 진공 여과 장치를 통하여 고액 분리하여 잔사를 100 °C 로에서 건조하여 정제된 탄산리튬 분말을 회수하였다. 회수 이후 재결정화 과정에서 첨가된 나트륨과 완벽하게 제거되지 않은 황산이온을 제거하기 위하여 수세 공정을 진행하였다. 100 °C로 가열된 증류수 300 mL를 사용하여 수세를 진행하였으며, 수세 후 다시 진공 여과 장치를 통하여 고액 분리 후 잔사를 100 °C로에서 건조하여 회수하였다. 수세 전후 탄산리튬 분말의 조성은 Table 4에 나타내었다. 수세 과정에서 재결정화된 탄산리튬 분말 중 약 1.66 % 손실이 있었으나, 불순물로 함유된 나트륨을 99.10 % 이상, 황산이온을 99.90 % 이상 제거하여 순도 99.93 %의 정제된 탄산리튬을 회수할 수 있었다.

4. 결 론

증류수 및 염산 용액을 이용하여 탄산리튬 내 도핑된 황산이온 제거에 관한 실험을 통하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) 증류수를 사용하여 탄산리튬 용해 시 반응 온도가 증가함에 따라 용해량은 감소하였고, 고액 농도가 증가할수록 용해량이 증가하였으나 15.00 g/L 이상에서 더 이상 증가하지 않았다. 반응 온도 2.5 °C, 고액 농도 15.00 g/L 이상에서 용해량은 약 1.50 wt.%를 나타내었다. 염산 용액을 사용하여 탄산리튬 용해 시 반응 온도의 경우 용해량에 대하여 영향을 거의 미치지 않았으며, 염산 농도 증가에 따라 용해량이 증가하였다. 2.00 M 염산 용액을 사용하여 용해 시 고액 농도가 증가할수록 용해량이 증가하였으며 75.00 g/L에서 7.10 wt.%의 용해량을 나타내었다. 고액 농도를 증가시키며 탄산리튬을 첨가하여도 용해량의 증가는 없었으나, 염산 용액 농도를 높이고 고액 농도를 높여 탄산리튬을 더 첨가하여 용해를 진행할 경우 용해량 증가가 가능할 것으로 사료된다.
- 2) 증류수를 사용한 탄산리튬 용해액에 탄산나트륨을 첨가하며 재결정화할 경우 반응 온도 및 탄산나트륨 첨가 당량이 증가함에 따라 재결정화율이 증가하여 95 °C에서 탄산나트륨 0.50 당량 이상 첨가 시 49.00 % 수준이었다. 한편, 2.00 M 염산 용액을 사용한 탄산리튬 용해액을 재결정화할 경우 반응 온도의 영향은 거의 없었으며 탄산나트륨 첨가 당량이 증가함에 따라 재결정화율이 증가하였다. 또한 증류수를 사용한 탄산리튬 용해액을 재결정화하는 경우보다 재결정화율이 개선되어 70 °C 이상에서 탄산나트륨을 1.00 당량 첨가 시 약 86.10 %를 나타내었고 황산이온 제거율은 약 96.50 %를 나타내었다. 따라서 탄산리튬 회수 공정 시 탄산리튬의 회수율을 높이기 위해서는 탄산리튬 용해량을 높은 용해액이 필요하며, 때문에 증류수에 탄산리튬을 용해하여 재결정화하는 것보다 염산 용액을 사용하여 탄산리튬의 용해량을 증가시킨 후 재결정화하는 것이 탄산리튬 회수율을 높이는 데 바람직하다는 사실을 알 수 있다.
- 3) 상기 결과에 따라, 용해 및 재결정화 공정을 통하여 탄산리튬을 정제하기 위하여 2.00 M 염산 용액을 이용하여 75.00 g/L의 탄산리튬을 용해한 후 탄산나트륨을 1.00 당량 이상 첨가하여 재결정화하는 것이 바람직하며, 이후 수세를 통하여 재결정화된 탄산리튬으로부터 나트륨을 99.10 % 이상, 황산이온을 99.90 % 이상 제거하여 순도 99.93 %의 정제된 탄산리튬을 회수할 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 2020년도 산업통상자원부의 재원으로 한국에너지기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구과제(No. 20185210100050)로서 이에 감사드립니다.

References

1. J. U. Ahn, 2012 : A study on producing lithium carbonate from brine, pp.3-5, Doctoral degree thesis, Chonnam National University, Republic of Korea.
2. J. E. Lee, H. I. So, Y. C. Jo, et al., 2019 : A study on the separation and concentration of Li from Li-containing waste solutions by electrodialysis, Korean J. Met. Mater, 57(10), pp.656-662.
3. C. K. Lee, K. I. Rhee, 2003 : Reductive leaching of cathodic active materials from lithium ion battery wastes, Hydro-metallurgy, 68, pp.5-10.
4. H. S. Hong, D. W. Kim, H. L. Choi, 2017 : Solvent extraction of Co, Ni and Mn from NCM surfate leaching solution of Li(NCM)O₂ secondary battery ccraps, Arch. Metall. Mater., 62(2B), pp.1011-1014.
5. M. S. Lee, S. M. Shin, 2010 : Ionic equilibria and comparison of solvent extraction of Cobalt(II) and Manganese (II) from HCl solution by alamine336, J. of Korean Inst. of Resource Recycling, 19(4), pp.29-34.
6. J. K. Yang, Y. H. Jin, D. H. Yang, 2019 : A study on the reaction of carbonation in the preparation of lithium carbonate powders, Journal of the Korean Crystal Growth and Crystal Technology, 29(5), pp.222-228.
7. C. Wei, C. Ruosong, Y. Yurong, 2018 : Removal of SO₄²⁻ from Li₂CO₃ by recrystallization in Na₂CO₃ solution, Crystals, 8(1), p.19.
8. J. Ahn, Y. Cho, I. Jang, 2020. KR. 10-2085016.
9. J. E. Lee, 2019 : A study of lithium concentration from lithium-containing waste solution by electrodialysis, p.9, Master's degree thesis, Daejin University, Republic of Korea.
10. Z. Sha, W. Huang, X. Wang, et al., 2009 : Article 41., Saline Lakes Around the World: Unique Systems with Unique Values, Vol. 15, Aharon Oren, et al., pp.202., University of Utah, Salt Lake City, Utah.

김기훈

- 대진대학교 신소재공학과 학사
- 현재 대진대학교 신소재공학과 석사과정

조연철

- 대진대학교 신소재공학과 학사
- 대진대학교 신소재공학과 석사
- 현재 대진대학교 신소재화학시스템공학과 박사과정

장인환

- 대진대학교 신소재공학과 학사
- 현재 대진대학교 신소재공학과 석사과정

안재우

- 현재 대진대학교 신소재공학과 교수
 - 당 학회지 제 11권 6호 참조
-