

A review on the recovery of the lithium carbonate powders from lithium-containing substances

Dae-Weon Kim[†], Jae Ryang Park, Nak-Kyoon Ahn, Gwang-Mook Choi, Yun-Ho Jin and Jae-Kyo Yang

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

(Received April 30, 2019)

(Revised May 24, 2019)

(Accepted May 27, 2019)

Abstract The demand for lithium has increased sharply due to the explosive increase in lithium secondary batteries for environment-friendly vehicles (EV: Electric Vehicle, HEV: Hybrid Electric Vehicle, PHEV: Plug-in Hybrid Electric Vehicle). Traditionally, lithium has been produced mainly from lithium-containing minerals and brine, and recently it also has been recovered along with other valuable metals by recycling cathode materials of lithium secondary batteries. In this study, we comprehensively reviewed various recovering processes of lithium from lithium-containing substances.

Key words Lithium recovery, Lithium aluminum silicate, Lithium carbonate, Spodumene, Lithium ion battery

리튬 함유 물질로부터 탄산리튬 회수에 대한 고찰

김대원[†], 박재량, 안낙균, 최광목, 진연호, 양재교

고등기술연구원, 용인, 17180

(2019년 4월 30일 접수)

(2019년 5월 24일 심사완료)

(2019년 5월 27일 게재확정)

요 약 친환경 자동차용(EV: Electric Vehicle, HEV: Hybrid Electric Vehicle, PHEV: Plug-in Hybrid Electric Vehicle) 리튬계 이차전지의 폭발적인 증가로 인하여 리튬의 수요가 매우 가파르게 증가하고 있다. 전통적인 리튬의 생산은 주로 리튬 함유 광물이나 염호에서 이루어졌으나, 최근에는 리튬계 이차전지의 재활용 시 유가금속과 함께 회수되고 있다. 본 연구에서는 리튬이 함유된 물질로부터 리튬을 회수하는 방법에 대하여 종합적으로 고찰하고자 하였다.

1. 서 론

리튬(Lithium)은 원자번호 3으로 지각에는 약 0.006% 정도 함유되어 있으며, 1817년 스웨덴의 요한 아우구스트 아르프벳손(John August Arfwedson)에 의해 리튬의 존재를 최초로 확인하였다. 이후 1818년 영국에서 윌리엄 토머스 브란드(William Thomas Brande)와 험프리 데이비(Humphry Davy)가 산화 리튬(Li₂O)의 전기분해를 통해 순수한 리튬을 얻는 데에 성공했다. 리튬에 대한 상업적 생산은 1923년에 독일 금속회사가 염화리튬(LiCl)과 염화칼륨(KCl)의 용액을 전기분해하는 방법을 통하여 이루어졌다.

리튬의 용도는 2차 대전 직후까지 전통적으로 리튬화합

물로써 유리의 녹는점을 낮추는 첨가제나 내열성 및 저열팽창 특성 등의 열적우수성으로 인하여 유리 및 세라믹 산업에 주요한 원료로서 사용되어 왔으며[1], 2007년부터 리튬계 이차전지의 용도로서 그 사용성이 확장되었다. 최근에는 전기자동차 및 에너지저장장치(ESS: Energy Storage System)와 같은 전방산업 확대와 더불어 핵심소재인 리튬을 기반으로 한 이차전지 산업의 폭발적인 수요가 예상되고 있으며, 이러한 친환경 산업구조로의 변화에 따라 리튬은 새로운 미래 전략 물질로서 인식되기 시작하였다.

이러한 리튬은 다른 전략 물질과 마찬가지로 지역적 편중이 심한 원소로서 대부분 남미에 분포되어 있으며, 국내에서는 전량 수입 후 제품화하여 사용하고 있다. 리튬의 상업적 생산은 원료의 형상에 따라 그 공정이 달라지는데 주로 광석류, 점토류 및 염수형으로 구분하여 리튬을 회수하고 있다[2]. 국내의 경우, 부존 광물자원이

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

Resource	Hard Rock Type	Brine Type	Lithium Battery Scrap
Main Production Area	Australia, China etc.	South American Region	Lithium Battery Production Region (Korea, Japan, China etc.)
Lithium Content	0.5-3.7	0.06-0.15%	3-6%
Main Process	<p>Hard Rock Raw Material</p> <p>Mining ↓ Crushing → Separation ↓ Concentration</p>	<p>Brine Raw material</p> <p>Concentration (Natural Drying, 12~18 month)</p>	<p>Lithium Battery Scrap Resource</p> <p>Discharge ↓ Crushing → Separation ↓ Acid Leaching</p>
	Impurity Refining Process		
	Materialization (lithium carbonate and lithium hydroxide)		
Characteristic	<ul style="list-style-type: none"> • High production cost • Difficult to explore the vein • Depletion of high quality ore • Environmental issue by chemical • Need to develop new process 	<ul style="list-style-type: none"> • High investment cost • Long production period of production • Low recovery rate • Climatic variability 	<ul style="list-style-type: none"> • High lithium content • Difficult to collection scraps • Environmental issue by chemical • Recovery other valuable metal • Developing new process

Fig. 1. Comparison of lithium recovery/production process according to the raw material.

적은 관계로 리튬 회수에 대한 연구는 많지 않지만[3-5], 많은 연구자들이 리튬계 이차전지의 스크랩으로부터 유가금속인 코발트 및 니켈을 회수한 후 리튬을 회수하는 연구에 대하여 다수 보고되고 있다[6-22]. Fig. 1에 리튬 함유 원료로부터 리튬을 회수하는 방법에 대한 비교하여 나타내었다.

본 리뷰 논문에서는 리튬의 사용량과 산업적 중요성을 인식하여 리튬 함유 천연 원료 및 순환자원으로부터 리튬을 회수하는 국내외 연구 동향 및 시장 현황에 대하여 체계적으로 정리하여 보고하고자 한다.

2. 리튬 회수에 대한 분석

2.1. 리튬자원에 대한 현황

대부분의 리튬은 다른 원소들과 결합되어 존재하며, 세계적으로 60여 개의 매장지가 각국에 산재해 있다. 주요 산지로는 아르헨티나, 볼리비아, 칠레를 중심으로 한

남미에 세계 리튬 자원량의 52.6%가 분포해 있고, 그 외에 미국, 호주, 중국이 약 31%를 차지하고 있다. 남미의 리튬 자원 부존 형태는 주로 염호이며, 중국과 호주는 주로 광석으로 매장되어 있다.

전 세계 자원량은 리튬 금속 기준으로 6천 142만 톤이며, LCE(Lithium Carbonate Equivalent; 1Li = 5.323 Li₂CO₃) 기준으로 3억 2천 7백만 톤이다. 전 세계 자원량의 83.5% 가량이 미국, 아르헨티나, 볼리비아, 칠레, 호주, 중국에 분포하는 것으로 알려져 있다. 현재도 탐사가 계속되고 있기 때문에 리튬 자원량은 계속해서 증가하고 있다[24-26].

전 세계 매장량은 리튬 금속 기준으로 1천 400만 톤, LCE 기준 7천 452만 톤이며, 매장량 기준으로는 칠레, 호주, 아르헨티나, 중국이 주요 보유 국가이다[24-26]. 리튬 매장량이 자원량의 1/3 수준인 것은 자원량 중 부존량 개념의 자원이 포함되고, 리튬 회수율이 50% 이하이기 때문이다. 상업성이 있는 리튬은 주로 페그마타이트 광상(pegmatite deposits)이나 기성 광상(pneumatolytic deposits) 및 염호의 염수에서 추출된다[27].

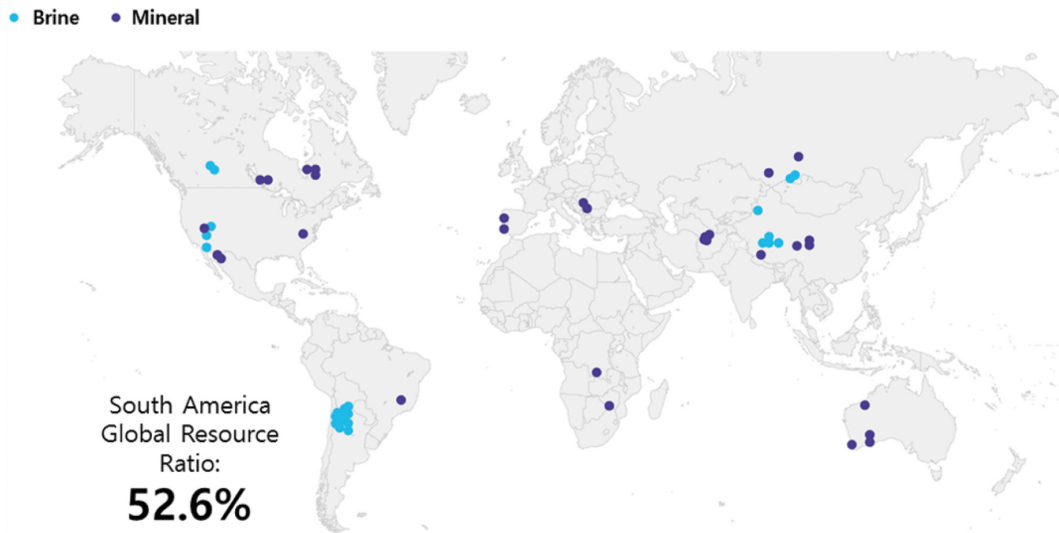


Fig. 2. Major lithium deposits by type [23].

Table 1
World's total resource of lithium

		USA	Argentina	Bolivia	Chile	Australia	China	Others
Resources (10 k ton)	Li metal	680	1,480	900	850	770	450	1,012
	LCE	3,620	7,878	4,791	4,525	4,099	2,395	5,389
Ratio (%)		11.1	24.1	14.7	13.8	12.5	7.3	16.5

*Ref.: Mineral Commodity Summaries-Lithium (USGS 2019).

Table 2
World's total reserve of lithium

		USA	Argentina	Chile	Australia	China	Zimbabwe	Brazil	Portugal	Others
Reserves (10 k ton)	Li metal	3.5	200	800	270	100	7	5.4	6	8.1
	LCE	19	1,065	4,258	1,437	532	37	29	32	43
Ratio (%)		0.3	14.3	57.1	19.3	7.1	0.5	0.4	0.4	0.6

*Ref.: Mineral Commodity Summaries-Lithium (USGS 2019).

Table 3
World lithium production in 2018

		Argentina	Chile	Australia	China	Zimbabwe	Brazil	Portugal	Namibia	Others
Production (ton)	Li metal	6,200	16,000	51,000	8,000	1,600	600	800	500	300
	LCE	33,003	85,168	271,473	42,584	8,517	3,194	4,258	2,662	1,597
Ratio (%)		7.3	18.8	60.0	9.4	1.9	0.7	0.9	0.6	0.4

*Ref.: Mineral Commodity Summaries-Lithium (USGS 2019).

2018년의 전 세계 생산량(Production)은 리튬 금속 기준으로 85,000톤, LCE 기준 452,455톤이다. 최대 생산국은 호주로 전 세계 생산량의 60%를 차지하고 있으며, 칠레, 중국, 아르헨티나 등이 주요 생산국이다[24-26]. 전 세계적인 배터리 수요 증가에 따라 2016년 35,000톤, 2017년 69,000톤, 2018년 85,000톤으로 최근 3년간 CAGR (Compounded Annual Growth Rate; 연평균 성장률)이

34%로 급속히 성장하고 있다. 2016년에 이후 전 세계 생산량이 큰 폭으로 증가한 이유는 호주의 스포듀민(spodumene) 생산량이 14,300톤(2016년)에서 51,000톤(2018년)으로 256% 증가한 것이 주된 영향으로 보인다.

2.1.1. 염호 현황

염호는 통상 지열수, 해수의 육상 유입 및 증발에 의

Table 4
Types of brines and main ingredients [29, 30]

Kinds	Deposit location	Elements							
		Na (wt.%)	K (wt.%)	Li (ppm)	Mg (ppm)	Ca (ppm)	Cl (wt.%)	SO ₄ (wt.%)	
Salars and Saline Lakes	Clayton Valley	USA	4.7	0.4	163	190	450	7.3	0.4
	Salar de Atacama	Chile	9.1	2.4	1,570	9,650	450	18.9	1.6
	Salar de Hombre Muerto	Argentina	9.9~10.3	0.2~1.0	680~1,210	180~1,410	190~900	15.8~16.8	0.5~1.1
	Salar de Uyuni	Bolivia	7.1	1.2	321	6,500	306	5	-
	Searles Lake	USA	11.1	2.5	54	-	16	12.3	4.6
	Great Salt Lake	USA	3.7~8.7	0.3~0.7	18	5,000~9,700	260~360	7.0~15.6	0.9~2.0
	Dead Sea	Israel	3.0	0.6	12	30,900	12,900	16.1	0.1
	Sua Pan	India	6	0.2	20	-	-	7.1	0.8
	Bonneville	USA	8.3	0.5	57	4,000	57	14	-
	Zhabuye	China	7.3	1.7	489	26	106	9.5	-
	Taijinaier	China	5.6	0.4	310	20,200	200	13.4	3.4
Geothermal Brines	Salton Sea	USA	5~7	1.3~2.4	100~400	700~5,700	22,600~39,000	14.2~20.9	42~50
	Cerro Prieto	Mexico	7	3.6	393	-	9,400	15.9	-
	El Taito Springs	Chile	0.44	0.05	46	-	15	0.8	0.1↓
	radox basin	USA	2.5	2.7	110	30,900	43,500	20.1	0.1↓
Oilfield Brines	Smackover Oilfield brine (1976)	USA	5.9	0.2	146	2,900	29,100	14.5	0.1↓
	Smackover Oilfield brine (1984)	USA	6.7	0.3	170	3,500	34,500	17.2	0.1↓

해 농축된 호수 형태로 형성되며, 육상염수(salars and saline lakes), 온천염수(Geothermal brines), 유전염수(Oilfield brines) 등으로 구분된다. 리튬이 용존 되어있는 염수는 1,880만 톤으로 추정되며, 이 중 육상염수 염호가 94 %인 약 1,770만 톤으로 대부분을 차지하는 것으로 알려져 있다. 리튬 용존량이 높은 육상염수 염호는 칠레의 Atacama, 볼리비아의 Uyuni, 아르헨티나의 Hombre Muerto 등에 분포하며 이중 70 % 이상이 칠레, 아르헨티나, 볼리비아 등 남미 국가에 편중되어 있다. 남미에 위치한 염호에 비해 리튬의 농도는 낮으나 미국, 중국, 인도 등에도 염호가 존재한다. 칠레의 Atacama 염호가

1,570 ppm으로 가장 높은 리튬 농도를 지니고 있으나, 리튬 자원량의 경우 볼리비아의 Uyuni 염호가 9백만 톤으로 가장 높다[28].

2.1.2. 광물 현황

리튬 광물(mineral)은 알루미늄 규산염(aluminium silicates), 인산염(phosphates) 및 운모(micas)의 세 가지 분류에 포함된다. 리튬을 포함하는 광물은 146개나 존재하나, 이들이 모두 상업적 가치가 있지는 않다. 리튬을 생산하는데 경제적으로 가치가 있는 광물은 스포듀민(spodumene), 페탈라이트(petalite), 레피도라이트(lepidolite)

Table 5
Principal lithium mineral [29]

Mineral name	Chemical composition	Li ₂ O content (%)	
		Theoretical	Measured
Spodumene	LiAlSi ₂ O ₆	8.0	2.9~7.7
Petalite	LiAl(Si ₄ O ₁₀)	4.5	3.0~4.7
Lepidolite	K(Li,Al) ₃ (Si,Al) ₄ O ₁₀ (OH,F) ₂	7.7	3.0~4.1
Amblygonite	(Li,Na)Al(PO ₄)(F,OH)	7.4	NA
Montebrasite	LiAl(PO ₄)(OH,F)	10.2	7.5~9.5
Eucryptite	LiAlSiO ₄	11.8	4.5~9.5
Bikitaite	LiAlSi ₂ O ₆ H ₂ O	7.3	NA
Cookeite	LiAl ₄ (AlSi ₃ P ₁₀)(OH) ₈	2.9	NA
Virgilite	LiAlSi ₂ O ₆	4.1	NA

Table 6
Major deposits of lithium mineral [29]

Deposit location	Nation	Classification	Resources (Million ton)
Kings Mountain Belt	USA	Pegmatite	5.45
Kings Valley	USA	Sedimentary Rock (clay)	2.00
Manono/Kitotolo	Congo	Pegmatite	1.15
Sonora	Mexico	Pegmatite	1.14
Jadar Valley	Serbia	Sedimentary Rock (clay)	0.99
Greenbushes	Australia	Pegmatite	0.56
Pilgangoora	Australia	Pegmatite	0.50
Jiajika	China	Pegmatite	0.48
Yichun	China	Pegmatite	0.33
Kolmorzerskoe	Rusia	Pegmatite	0.29
Maerking (Barkam)	China	Pegmatite	0.23
Shenhe	China	Pegmatite	0.20
Daoxian	China	Pegmatite	0.18

와 앰블리고나이트(amblygonite) 등이 있다. 스포듀민은 가장 일반적으로 사용 가능한 경제적인 리튬 함유 미네랄로 철분이 적을 때는 흰색, 철분이 풍부한 경우에는 진한 녹색을 나타낸다[29, 31].

리튬 광물은 주로 페그마타이트(pegmatite)라고 불리는 암석의 일부로 존재한다. 페그마타이트는 크게 두 가지 유형이 있다. 니오븀(Niobium), 이트륨(Yttrium) 및 불소(Fluorine)를 주로 축적한 NYF 그룹과 리튬(Lithium), 세슘(Cesium) 및 탄탈륨(Tantalum)을 주로 축적한 LCT 그룹이 있다. 리튬 광석의 최대 매장지는 미국 노스캐롤라이나의 Kings Mountain Belt로 스포듀민을 주 리튬 광석으로 하며, 1960년대에 개발을 시작해 1991년에 폐광했다. 자원량 평가는 545만 톤으로 미탐사 지역의 잠재 부존량 517만 톤을 포함한 양이다. 두 번째 최대 매장지인 미국 네바다주의 Kings Valley는 퇴적암(Sedimentary Rock)의 일종인 점토(clay) 광상으로 자원량 기준 2백만 톤으로 추산되는데, 1980년의 탐사를 통해 계산된 예상 자원량이다. 호주의 Greenbushes는 스포듀민을 리튬 광

석으로 하는 주요 리튬 생산지로 자원량 기준으로 56만 톤으로 추정된다. 산화리튬(Li₂O) 기준 평균 품위가 3.31%로 다른 광석 리튬 광산에 비해 높아 경제성이 좋은 것으로 알려져 있다[31].

2.2. 리튬자원에 대한 시장 현황

탄산리튬 가격은 2015년 6,000 US\$/톤 수준에서 2018년 4월에 23,100 US\$/톤으로 약 3.9배로 큰 폭으로 증가하였다[32]. 이는 전기차(BEV; Battery Electric Vehicle) 시장의 급격한 성장세에 따라 배터리의 핵심 원료인 리튬 확보 경쟁이 벌어졌기 때문이다. 급등한 리튬 가격은 버블 논란을 겪으며 하락과 상승을 반복하고 있으나, 공급이 수요를 충족시키지 못하면서 재고가 충분하지 않은 상황이다.

리튬 산업의 수요공급 불균형은 전기차 시장의 급성장에 따른 수요 증가가 주된 영향이겠으나, 공급 측면에서 신규 증설 물량의 출하 부족의 이유가 있다. 2011년 공

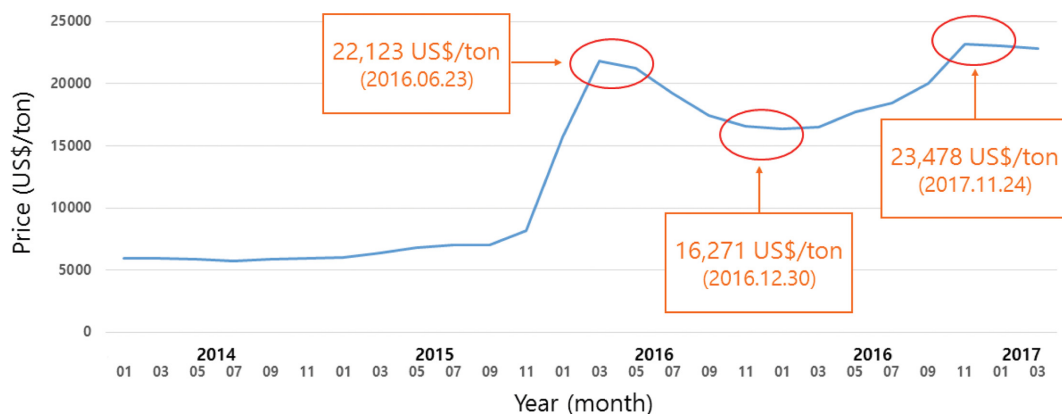


Fig. 3. Price change of lithium carbonate (US\$/ton, spot price in china).

급 업체가 발표한 신규 설비 계획 중 2016년까지 현실화된 프로젝트는 목표 대비 31.5%에 불과하다. 이는 신규 업체들이 불안정한 시장에 소극적인 대응으로 인해 출하 지연된 것으로 예상된다.

아이러니하게도 이와 같은 공급 부족과 리튬 가격 급등으로 생산업체의 자금조달 여건이 개선되며, 기존 리튬 생산업체의 신규 설비 투자는 과거에 비해 빠르게 진행되고 있다. 프로젝트 추진에 박차를 가하며 공급 확대를 주도하는 곳은 호주 스포듀민 광석 기반 업체들로 Pilbara Minerals, Mineral Resources, Altura Mining 등을 꼽을 수 있다. 염호(brine) 기반 업체들도 2020년 칠레 SQM을 필두로 신규 설비 물량을 시장에 내놓기 시작할 것으로 보이나 광석 업체에 비해 상대적으로 속도가 더딘 상태이다.

2017년 전 세계 리튬 수요는 LCE 기준 247,742톤이며, 2025년에는 707,717톤으로 연평균 성장률(CAGR) 12.4%의 고속 성장이 전망된다. 현 시점에서 리튬 수요에 있어 가장 큰 변수는 전기차 배터리 시장이다. 전기차 시장이 예상보다 빠르게 성장할 경우 2025년 리튬 수요는 최대 817,001톤에 달할 것으로 예상된다. 한편 전기차 시장의 성장이 더딜 경우, 2025년 리튬 수요는 최대 610,034톤에 머물 수 있다는 엇갈린 전망도 있다. 그럼에도 불구하고 2025년 최소 2.46배의 수요가 증가할 것으로 예상된다.

리튬 수요 분야는 크게 배터리용 제품과 일반 산업용 제품으로 구분되는데 현재는 산업용 수요가 리튬 수요의 45% 차지하는 최대 수요처이다. 산업용은 주로 유리, 세라믹, 그리스(Grease), 폴리머, 의약품 등으로 구성되어 있으며, 특별한 증감 요인 없이 앞으로도 과거 4년과 유사한 CAGR 1.63% 수준의 성장세를 보일 것으로 전망된다. 이 때문에 산업용 수요는 2020년 전기차에 추월당하고 2025년에는 19% 수준으로 하락할 것으로 예상

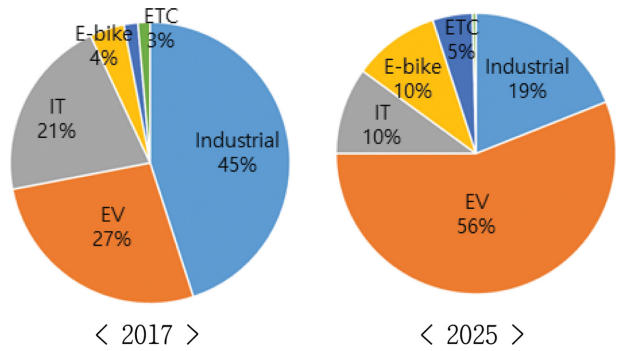


Fig. 4. Lithium worldwide uses in 2017 and 2025.

된다[32].

전기차용 배터리 수요는 2017년 약 66,000톤에서 2025년 397,000톤, CAGR 22.1%로 급격하게 상승하며 리튬 수요를 견인할 것으로 예상된다. 2017년 전체 리튬 수요 중 27%의 비중이던 전기차 수요는 2025년 56%로 급성장이 예상된다. 대부분의 전망 기관들은 현재 1%대 수준인 전기차 보급률이 2025년 15%를 넘을 것으로 보고 있다.

현재는 전기차 중 대당 배터리 용량이 1~11 kWh에 불과한 하이브리드 차(HEV, PHEV)가 주로 사용되고 있으나, 향후 40 kWh 이상의 배터리를 채용하는 순수 전기차(BEV)가 리튬 수요를 주도할 것으로 기대하고 있다. 순수 전기차보다 배터리 용량이 큰 전기 버스와 전기 트럭은 보급률이 낮아 아직은 시장에 큰 영향을 못 미치지만, 2022년 이후 보급률이 높아지며 리튬 수요를 흡수할 것으로 예상된다. 통상적으로 전기차에서는 배터리 kWh당 0.7 kg의 리튬이 사용되는 것으로 알려져 있다. 주요 기기별 리튬 사용량은 다음의 Table 7과 같다.

우리나라는 탄산리튬 최대 수입국 중의 하나로 2017년 기준 20,755톤을 수입했다. 산화리튬과 수산화리튬을 포

Table 7
The variety of lithium usage by device [29]

Division	Kinds of device	Average battery capacity (kWh)	Usage of lithium carbonate (g, LCE/unit)
IT	Smart phone	0.01	6
	Tablet	0.04	25
	Laptop	0.06	35
	Power tools	0.1	60
xEV	HEV ¹⁾	1.1	5
	PHEV ²⁾	11.7	8
	BEV (1st generation) ³⁾⁴⁾	23.0	15
	BEV (2nd generation) ³⁾⁵⁾	70	60
	E Bus	80	50

1) HEV: Hybrid Electric Vehicle.
 2) PHEV: Plug-in Hybrid Electric Vehicle.
 3) BEV: Battery Electric Vehicle.
 4) 1st generation BEV: Charge mileage less than 200 km.
 5) 2nd generation BEV: Charge mileage over 300 km.

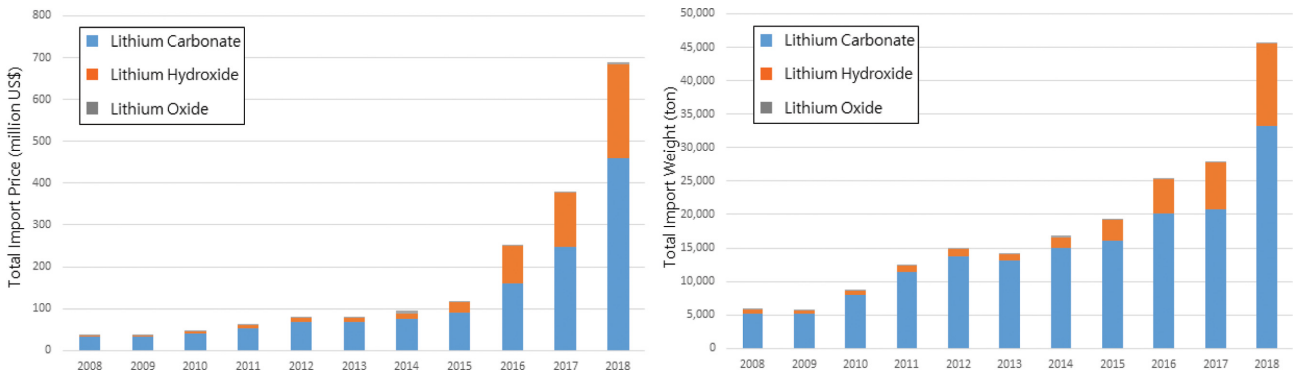


Fig. 5. Total import price (left) and weight (right) of lithium by year.

합한 2017년 국내 총 리튬 수요는 LCE 기준 31,659톤으로 확인된다. 금액으로 보자면 탄산리튬은 2억 754만 US\$이며, 수산화리튬은 1억 3천만 US\$, 산화리튬은 210만 US\$로 주요 원료 수입금액만으로 3억 4천만 US\$에 달한다[33]. 국내 수입된 리튬 원료는 대부분 리튬이온전지, 내열유리, 의약품 등으로 사용된다.

국내 리튬 원료 수요가 급격히 증가하는 것은 소형 배터리 분야에서 세계 시장 1, 2위를 차지하고 있는 LG화학, 삼성SDI와 같은 배터리 양산 업체 때문이다. 두 회사는 전기차 배터리 시장에서도 각각 9%, 8%의 점유율로 세계 시장 5위 이내에 위치하고 있다. 전기차, ESS와 같은 리튬이온전지 시장의 폭발적인 성장 가능성을 감안할 때 안정적인 리튬의 확보는 국내 기업의 세계시장 지배력을 유지하는데 있어 필수적인 요소이다.

2.3. 리튬자원에 대한 회수 기술 동향

리튬 회수 기술은 크게 경암형(Hard rock), 염수형(Brine), 점토형(Rich Clay)으로 3가지로 구분할 수 있다. 경암형과 염수형은 현재 상업화된 처리 방법이 개발되어 리튬화합물을 생산 중에 있으며, 점토형은 상업화된 처리 방법이 개발되지 않았으며, 파쇄쇄 과정을 제외하고는 경암형 개발 방식과 유사한 것으로 알려져 있다. 경암형과 염수형 방법의 리튬 생산 비율은 약 48:52 비율로 생산되고 있는 것으로 알려져 있다.

2.3.1. 광석으로부터 리튬 회수 기술

광석 리튬으로부터의 리튬 생산은 호주와 중국에서 주로 이루어지며 가장 많은 생산은 호주 광산에서 연간 50,000톤 LCE를 생산하며, 중국의 Jijika, Yichun 순서로 생산되고 있다. 호주 및 중국 광산에서 공급되는 스포듀민은 중국 내 리튬 가공 공장에서 리튬 화합물(탄산 리튬, 수산화리튬, 염화리튬) 등으로 제조하고 있으며, 스포듀민 공급처에 따른 생산 업체는 Table 8과 같다. 광석으로부터 리튬 생산 기술은 설비 투자비용이 9천 9

Table 8 The producer of lithium compounds in China and the supplier of spodumene

Major company	Supplier of spodumen	LCE capacity (TPY)
Xinjiang Haoxi	Australia	8,000
Scihuan Tianqi	Australia	6,000
Sichuan Ni&Co	Maerkang, Tibet	5,000
Jiangxi Ganfeng	China	5,000
Jixiang	China	3,000

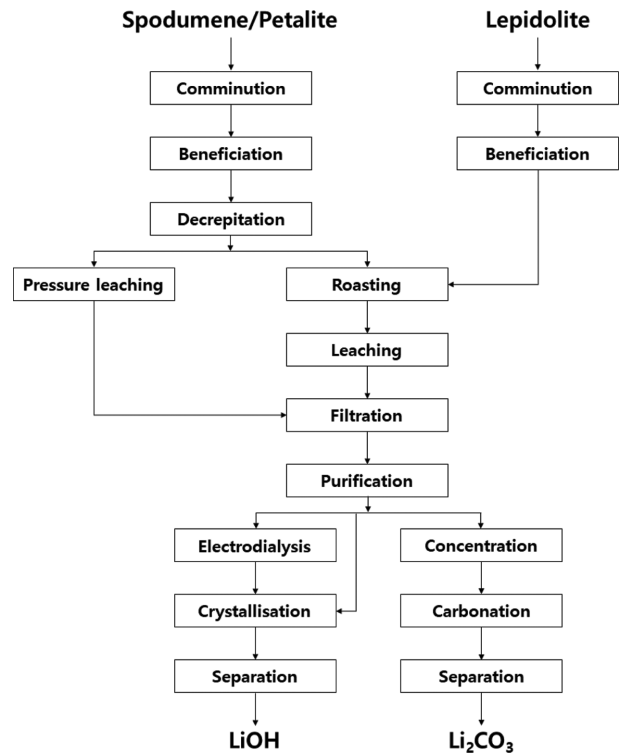


Fig. 6. General flow sheet for production of lithium compounds from mineral sources.

백만 US\$ 수준으로 비교적 낮으며, 기술적 난이도가 낮고 생산 소요 시간이 1년 미만으로 짧은 장점이 있다. 그러나 운영비용이 상대적으로 높으며, 열처리 등에 필

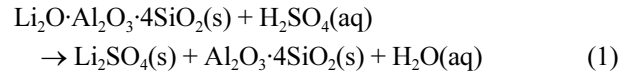
요한 높은 에너지 비용 및 채광 비용의 문제점이 있고, 탐사에서 생산까지 장시간이 소요된다. 또한 전 세계적으로 고품위 광석이 희귀하며, 다량의 황산 사용에 따른 환경 부담이 있는 공법이다. Fig. 6에 주요 리튬 광물에서 탄산리튬과 수산화리튬의 일반적인 제조 공정을 나타내었다.

스포듀민 정광은 가장 일반적인 리튬광으로 리튬 알루미늄 규산염 광물이다. 화학식은 $\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 4\text{SiO}_2$ 로 이론적인 산화리튬의 함량은 약 8%이지만 원료에 따라 4-8%로 다양하게 존재한다. 레피돌라이트는 운모 광물로서 불소와 수분을 함유한 칼슘 리튬 알루미늄 규산염 광물이다. 레피돌라이트의 이론적 산화리튬 함량은 약 6.4%이며, 포르투갈 및 스페인 등지에서 생산되고 있다. 페탈라이트는 스포듀민과 같이 리튬 알루미늄 규산염 광물로 화학식은 $\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 8\text{SiO}_2$ 이며, 산화리튬의 이론 함량은 약 5.7%로 짐바브웨에서 주로 생산되고 있다.

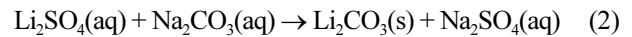
리튬 광석으로부터 리튬을 추출하는 방법은 크게 두 가지로 산을 이용한 방법과 알칼리를 이용한 방법이 상업적으로 활용되고 있으며, 많은 연구자들이 새로운 방법으로 리튬을 회수하는 연구를 수행하고 있다. 본 논문에서는 대표적인 리튬 회수 방법을 설명하고, 최근에 시도되고 있는 연구에 대하여 소개하고자 한다. Table 9에 대표적인 리튬 광석에 대한 연구 현황을 정리하였다.

황산 배소 침출 공정은 스포듀민 정광을 리튬화합물로 회수하는 방법으로 1940년대 미국 FMC가 개발한 탄산리튬 제조 공정이 대표적인 방법이다. 이 방법은 스포듀민 정광을 황산에 쉽게 분해될 수 있도록 알파-스포듀민을 $1050\sim 1150^\circ\text{C}$ 의 온도에서 열처리하여 베타-스포듀민

으로 변환시킨다. 변환된 베타-스포듀민은 분쇄 후 황산을 가하여 슬러리 상태로 만든 후 $200\sim 250^\circ\text{C}$ 에서 가열한다. 베타-스포듀민과 황산의 혼합 반응은 식 1과 같이 표현할 수 있다.



배소 후 회수된 고상의 황산리튬을 물로 침출하여 액상의 황산리튬을 만들고 탄산칼슘을 투입하여 함유된 철 및 알루미늄 등의 불순물을 제거하여 여과한다. 그리고 여과 용액에 소다회(탄산나트륨 무수물 Na_2CO_3 의 공업적 관용명)와 석회(산화칼슘, CaO)를 투입하여 칼슘과 마그네슘을 제거하고 황산으로 중화 후 농축시켜 $200\sim 250\text{ g/L}$ 의 황산리튬 용액을 만든다. 그 후 소다회를 첨가하여 100°C 에서 가열하여 탄산리튬 형태로 침전시키고 세정에 의하여 나트륨 성분을 제거하여 순도 높은 탄산리튬을 얻는 공정이다. 황산리튬과 소다회와의 반응을 통하여 탄산리튬으로 회수하는 반응은 식 2와 같다.



캐나다의 Nemaska Lithium Inc.에서는 스포듀민으로부터 수산화리튬과 탄산리튬 제조 기술을 개발하였다. 이 기술에서는 침전 및 이온 교환 방법으로 불순물이 제거된 황산리튬을 전기 투석과 열처리, 결정화 공정을 통해 수산화리튬으로 회수하고, 99.9% 이상의 고순도 탄산리튬과 수산화리튬을 제조한다[34]. Rosales 등은 7% HF 용액을 사용하여 75°C 에서 베타-스포듀민(7.03% Li_2O)으로부터 리튬을 90% 추출하였다[35]. Robinson은 93% 고농도

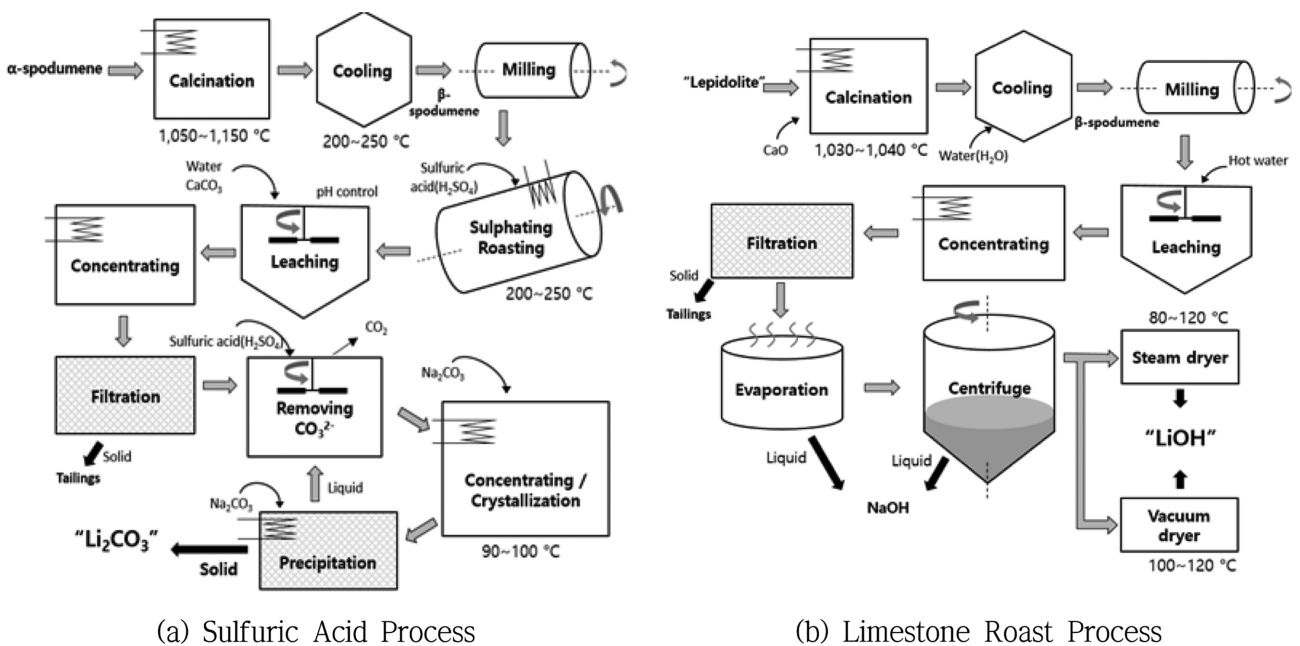


Fig. 7. Typical lithium recovery process for hard rock.

황산(H₂SO₄)을 이용하여 50~500 psi의 압력, 250~400°C의 온도에서 알파-스포듀민 광석(1.48~1.98 % Li₂O)을 직접 분해하는 기술을 이용하여 리튬을 최대 96 %까지 회수하였다[36]. Dwyer는 150~370°C의 온도에서 (NH₄)₂SO₄/NH₄HSO₄와 베타-스포듀민을 로스팅하고, 암모니아수에 석회를 침출하여 황산리튬을 제조하였다[37].

Lajoie-Leroux 등은 황산 배소 방법을 이용한 베타-스포듀민으로부터 리튬 침출 공정에서의 불순물의 영향에 관한 연구를 보고하였다. 황산 배소 단계는 화학양론 대비 30 % 초과된 황산 첨가 조건에서 수행하였다. 이 연구 결과는 불순물과 황산의 반응은 황산리튬 생성 반응을 제한하지 않지만 불순물이 스포듀민 입자 표면에 코팅되어 리튬 회수율이 저하됨을 보고하였다[38].

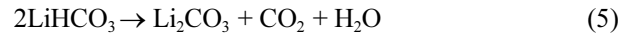
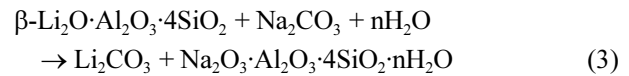
알칼리 배소 방법은 1950년대 미국 Albermarle사가 개발한 방법으로 스포듀민을 석회와 함께 1,030~1,040°C에서 열처리하여 베타-스포듀민을 형성시키고 규산이칼슘(2CaO·SiO₂)과 산화리튬(Li₂O)을 생성시킨다. 그 후 냉각시켜 분쇄한 후 고온의 용수로 리튬을 침출하여 고액분리하고, 수산화리튬 용액을 농축시켜 건조하여 수산화리튬 분말을 제조하는 공정이다.

스포듀민 광석과 석회암을 사용하여 리튬을 추출하는 두 가지 공정이 Nicholson에 의해 제안되었다. 첫 번째 방법은 스포듀민 광석을 1,100~1,150°C에서 열처리하여 베타-스포듀민을 생성한 후 석회와 혼합하여 수산화리튬 함유 용액을 제조하고, 5~250 psi의 압력과 100~205°C의 온도에서 2시간 동안 침출하는 방법이다. Nicholson은 이 공정을 통해 90 % 이상의 리튬을 회수하였다. 두 번째 방법은 1,000~1,230°C에서 알파-스포듀민과 석회암을 직접 열처리하고, 100~205°C에서 석회질을 침출하여 80 %의 리튬을 추출하는 것이다[39].

염화칼슘(CaCl₂)과 석고(CaSO₄·2H₂O), 모래 같은 다른 첨가제들도 석회암과 함께 스포듀민으로부터 리튬 회수 공정에 사용되었다. Hayes 등은 스포듀민과 석회암, 석고를 혼합하여 열처리하고, 염화칼슘 용액에서 리튬을 침출하여 침출액 내의 CO₃과 SO₄의 양을 낮추었다. 침출액에서 불순물을 제거하고 증발 단계를 거쳐 순수한 염화리튬(LiCl)을 제조하였다[40].

Y. Chen 등의 연구에서는 베타-스포듀민에서 리튬의 고온/고압 침출을 위해 첨가제로 탄산나트륨을 사용하였다. 베타-스포듀민과 탄산나트륨의 반응에 의한 리튬카보네이트와 나트륨규산알루미늄 슬러리의 생성 반응식은 식 3과 같다. 탄산리튬을 함유한 슬러리는 냉각하여 용해성 LiHCO₃을 형성시키고, 가압 하에서 CO₂를 분사한 후 여과 단계를 거쳐 잔사와 분리하였다. 잔사와 분리된 용액은 90°C로 가열하여 CO₂를 방출한다. 탄산리튬의 회수 반응식은 식 4 및 식 5와 같다. 또한, Y. Chen 등은 소다회 압력 방출 공정을 이용하여 스포듀민으로부터

배터리 등급(99.5 % 순도)의 탄산리튬을 제조하였다[41].



G. Kuang 등은 황산나트륨을 이용하여 베타-스포듀민의 고온/고압 침출 연구를 수행하였으며, 황산나트륨과 함께 첨가제로 석회 또는 수산화나트륨을 사용하였다. 용량 200 mL 고온 고압 반응기에 황산나트륨/석회(또는 수산화나트륨)/베타-스포듀민을 9:0.4:20(w/w%) 비율로 투입하고, 230°C에서 3시간 동안 반응시켜 리튬을 최대 93 %까지 침출시켰다[42].

스포듀민 광석에서 리튬을 회수하기 위한 첨가제로 수산화나트륨 또는 수산화칼륨을 사용하는 연구도 수행되었다. Chubb에 의해 연구된 부식성 압력 침출 공정에서는 수산화나트륨(또는 탄산나트륨)과 석회(또는 수산화칼륨)를 사용하여 100~200°C의 온도에서 스포듀민 농축액(2~6 % Li₂O)으로부터 생성된 베타-스포듀민에서 리튬을 침출한다. 리튬과 칼슘은 CO₂를 분사하여 침전시킨 후 고액 분리하여 회수되고, 2차 침전 공정에서 탄산리튬과 탄산칼슘(CaCO₃)으로 분리하여 회수한다. 탄산나트륨과 잔류 리튬을 함유한 여과액은 석회/수산화칼륨을 이용하여 침출제로 재활용된다[43]. 규산나트륨과, 붕산나트륨, 황화나트륨과 같은 나트륨계 화합물도 압력 침출 공정의 첨가제로 사용이 가능하다[44].

스포듀민에서 리튬 추출을 위해 나트륨과 칼륨, 칼슘, 마그네슘의 염화물을 함유한 광물이 첨가제로 사용된 연구도 보고되었다. Peterson과 Gloss는 스포듀민과 실비나이트(sylvinit), 염화칼륨(muriate)를 1:1.1:1.1의 질량비로 혼합하고 펠렛화하였다. 펠렛은 1,000°C에서 20분 동안 로스팅하고, 85°C의 묽은 염산에서 리튬을 침출하였다. Al과 Fe 불순물은 침출액을 pH 9 이하로 조절하여 제거하였다. 잔사와 분리된 침출액은 가열 후 냉각하여 칼륨과 나트륨, 리튬을 염화물 염으로 결정화하였다. 정제된 침출액의 탄산나트륨을 이용하여 90~100°C에서 탄화하고 여과, 건조 과정을 통해 97.5 % 순도의 탄산리튬을 회수하였다[45]. 이와 비슷한 공정을 이용하여 Medina 등은 타키하이드라이트(tachyhydrite, CaMg₂Cl₆·12H₂O)에서 대략 87 %의 리튬을 침출하였다[46].

첨가제와 혼합된 스포듀민이 열처리되는 과정에서의 기체상 리튬 화합물 형성에 관한 연구들도 보고되었다. Cunningham의 연구에서는 베타-스포듀민, 염화칼슘 용액, 탄산칼슘 및 모래의 혼합물을 1,100~1,200°C에서 열처리하여 염화물 가스와 먼지의 혼합물을 발생시켰다. 가스상의 염화물은 먼지와 분리 과정에서 액화되고, 증

발 및 냉각 단계를 통해 염화칼륨과 염화나트륨 같은 불순물이 제거된다[47]. Dunn과 Barbosa 등의 연구에서는 리튬의 추출을 위해 베타-스포듀민의 열처리 공정에서 염소 가스를 직접 통과시켰다[48, 49].

Peltosaati 등은 하이브리드 마이크로웨이브를 이용하여 단사정계 알파-스포듀민의 정방정계 베타-스포듀민으로의 상변화 연구를 수행하였다. 마이크로웨이브에 의해 발생된 열은 SiC 튜브를 통해 빠르게 전달되어 1,100°C에서 15분 유지하면 알파-스포듀민은 완전히 베타-스포듀민으로 상변화한다[50].

레피돌라이트로부터 리튬 회수에 관한 연구는 스포듀민에 대한 연구보다 활발하지 않지만 지속적으로 진행되고 있다. 일반적으로 레피돌라이트에서 리튬의 회수는 함유된 리튬의 농도가 낮기 때문에 농축 공정이 선행된다. 또한 레피돌라이트는 스포듀민과 달리 별도의 전처리 없이 첨가제와 혼합하여 고온에서 로스팅된다. 황산

염 로스팅과 수침출에 관한 레피돌라이트로부터 리튬을 추출하는 연구에서는 황산철 수화물($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)의 분해로부터 생성된 SO_2/SO_3 가스의 역할이 리튬 추출 효율 향상의 핵심 요인이며, 2차 첨가제로 사용된 산화칼슘은 소성 단계에서 불산 가스의 발생을 감소시키는 역할을 한다고 보고하였다[51]. Hien-Dinh 등은 레피돌라이트에 황화철과 산화칼슘을 혼합하여 로스팅하고, 리튬을 수침출하였다. 황화철에 의해 형성된 SO_2/SO_3 가스는 레피돌라이트로부터 리튬을 추출시킨다. 이 연구에서는 FeS/Li와 Ca/F를 5:1과 1:1의 몰비로 혼합하여 750°C에서 로스팅하고, 50°C에서 수침출하여 81%의 리튬을 회수하였다[52].

황산나트륨을 주 첨가제로 사용하고, 보조 첨가제로 황산칼륨과 산화칼슘, 염화칼슘 등을 혼합하여 레피돌라이트로부터 리튬을 회수한 연구에서는 스포듀민과 달리 레피돌라이트에 함유된 칼륨에 의해 LiKSO_4 를 형성하고,

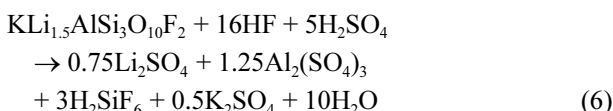
Table 9
Recovery method for the extraction of lithium from minerals

	Methods	Content (%)	Main process	Note	Lithium extraction (%)	Ref.
Spodumene	Sulfuric Acid Process	-	· Calcination at 1100°C for 60 min · Roasting at 250°C for 30 min using 93 % H_2SO_4	-	-	[41]
	Sulfuric Acid Process	1.48 (Li_2O)	· Roasting at 270°C using 47.5 % H_2SO_4	-	94	[36]
	Chlorination Method	7.25 (Li_2O)	· Heat treatment under Cl_2 gas with N_2 in the range 1000 to 1100°C	· Using spodumene from San Luis, Argentina	-	[49]
	Sodium Carbonate Process	2.81 (Li)	· Autoclave with Na_2CO_3 solution	· Li_2CO_3 crystals with 99.6 % · β -spodumene by Jiangsu, China	> 94	[41]
	Sodium Hydroxide Process	2~6 (Li_2O)	· Additive sodium hydroxide (or Sodium carbonate) and calcium hydroxide or lime	-	-	[43]
	Sodium Sulfate Solution	6.17 (Li_2O)	· Additive CaO or NaOH · Autoclave at 300 rpm	· Using β -spodumene by Shandong RuiFu Lithium Industry · Environmental friendly	90.7~93.3	[42]
Lepidolite	Chlorination Method	3.5 (Li_2O)	· Roasting with HCl at 935°C for 13 hr	· Lepidolite in USA	> 95	[59]
	Salt Roasting	2.0 (Li)	· Additive $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{CaCl}_2$ · Roasting at 880°C for 30 min	· Li_2CO_3 crystals with > 99.5 % using Na_2CO_3 · Lepidolite by Jiangxi, China	> 90	[53]
	Sodium Sulphate	2.55 (Li)	· Roasting at 1000°C with Na_2SO_4 · Grinding by a disc mill for 15 min	· Boam mine, Korea	90.4	[55]
	Intensive Grinding Method	2.3 (Li)	· Additive $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$	· Lepidolite by heavy medium separation from Uljin, Korea	93.5	[61]
Petalite	Sulfuric Acid Process	4.1 (Li_2O)	· Roasting with H_2SO_4 at 300°C · Adding limestone to eliminate Fe/Al · Adding hydrate lime to precipitation Mg/Ca	· Petalite from Bikita mineral, Zimbabwe · Li_2CO_3 crystals with 99.2 %	97.3	[62]

생성된 LiKSO_4 는 리튬의 회수율을 높이는 역할을 한다고 보고하였다[53-55]. Yan 등은 2.0 %의 리튬을 함유한 레피돌라이트로부터 고순도 탄산리튬 제조 연구를 수행하였다. 황산나트륨과 염화칼슘을 혼합하여 880°C에서 열처리한 후 상온에서 94.8 %의 리튬을 수침출하였다. 정제 과정에서 칼슘은 소다회를 첨가하여 카보네이트로 제거하고, 망간과 알루미늄 및 기타 불순물은 부식성 소다를 이용하여 수산화물로 제거하였다. 고액 분리 후 결정화 및 탄산나트륨 첨가 반응을 통해 순도 99.5 %의 탄산리튬을 제조하였다[53]. 1961년 Gauguin 등은 황산 배소 침출 방법을 이용한 레피돌라이트로부터 탄산리튬 제조에 관한 연구를 보고하였다. 레피돌라이트 정광과 93 % 황산을 혼합하여 120~340°C에서 로스팅하고, 수침출을 통해 94 %의 리튬을 침출 후 탄산칼륨을 첨가하여 탄산리튬을 제조하였다[56].

석회암은 일반적으로 레피돌라이트의 로스팅을 위한 저가의 첨가제이다. Mazza 등은 석회암을 이용한 레피돌라이트의 알칼리 배소 기술을 개발하였다. 이 연구에서는 레피돌라이트와 석회암의 혼합물을 900°C에서 로스팅하고 수침출을 통해 80 %의 리튬을 침출하였다[57]. Yan 등은 알칼리 금속과 알칼리 토금속의 염화물을 이용한 레피돌라이트에서 리튬 침출에 관한 연구를 수행하였다. 이 연구에서는 레피돌라이트와 염화나트륨, 염화칼슘의 혼합물을 로스팅하고, 60°C에서 93 %의 리튬을 수침출하였다[58]. 일반적으로 염화물을 첨가제로 사용할 때, 광석으로부터 가스상의 리튬이 방출된다. Löf와 Lewis는 레피돌라이트 광석을 910°C로 열처리하는 동안 HCl 가스를 용광로 내부로 공급하였다. 염화리튬과 기타 휘발성 불순물은 포집하여 315°C에서 증류하여 알루미늄을 제거하고, 결정화와 용매추출 방법을 통해 염화리튬을 선택적으로 회수하였다[59].

Guo 등은 불산과 황산 혼합물을 첨가제로 이용한 레피돌라이트에서 리튬 추출에 관한 연구를 수행하였다. 리튬 추출 효율 향상의 가장 중요한 요소는 불산과 레피돌라이트의 혼합비이다. 황산의 첨가는 리튬 추출물의 향상과 식 6과 같이 Al^{3+} 이온과 F^- 이온의 배위 평형에 기여한다[60].



국내에 존재하는 리튬 함유 광석으로부터 리튬을 회수하는 연구는 2003년 Kim 등이 국내산 레피돌라이트로부터 부유선별을 통하여 품위 4~5 %의 산화리튬을 이용하여 리튬을 회수하는 연구를 실시하였다. 불소 원소를 제거하기 위하여 900°C에서 수증기로 배소 공정 후 황산과 혼합하여 250°C에서 반응시켜 수침출을 통하여 약

92 %의 리튬 침출을 얻었다고 보고하였다[5].

페달라이트는 주로 유리 및 세라믹 산업에 사용되는 저철 리튬 농축물을 생산하기 위해 전 세계에서 채굴/가공되고 있다. Sitando와 Crouse는 짐바브웨의 페달라이트 농축물에서 리튬을 추출하기 위해 황산을 사용하였다. 이 연구에서는 분말 상태의 페달라이트 농축물을 1,100°C에서 2시간 동안 열처리하여 베타-스포듀민을 제조하고, 황산-로스팅 공정과 수침출 과정을 거쳐 리튬을 회수하였다[61].

2.3.2. 리튬염수자원으로부터 리튬 회수 기술

리튬 생산량 중 약 52 %의 비율을 차지하고 있는 염수형 방식은 2016년 약 9만 1천 톤을 생산하였다. 자원 부존국과 유사하게 생산 역시 지역 및 일부 생산업체에 편중되어 있는 것으로 알려져 있다. 리튬 부존 국가의 개발 및 생산 제한, 생산업체의 생산량 조절 등이 가격 불안정으로 직결되고 있으며, 염수형 방식의 리튬 회수 기술은 낮은 운영비용이 있으나, 규모의 경제에 의존하는 산업으로 증발지 건설비가 전체 투자비의 50 %를 상회하므로 매우 높은 투자비용이 소요된다. 또한 준비기간과 생산기간이 상대적으로 매우 길며, 회수율이 10~20 % 수준으로 염수 사용량이 많아 지하수 고갈의 우려가 있다. 뿐만 아니라 날씨 의존성이 매우 크고, 초대형 증발지가 필요해 지리적인 입지가 매우 중요하다.

염수로부터 리튬 회수는 추출한 염수를 증발을 이용한 농축, 시약을 투입하여 불순물을 제거 후 리튬을 침출하는 방식으로 미국 Albemarle에서 개발한 공정이다. 마그네슘 함량이 높은 염호일수록 채산성이 낮은 것이 특징으로, 이는 마그네슘 분리 과정에서 경제성이 크게 떨어지기 때문이다. 볼리비아 Uyuni의 경우 최대의 자원량에도 불구하고 마그네슘 농도가 높아 현재까지 의미있는 생산이 없다. 증발지 내 염수는 최대 증발률 유지를 목적으로 일정 깊이를 유지하고 1~3번 증발지는 증발과 결정화 작용을 통해 염화나트륨, 탄산칼슘, 석고가 산출되고 4~5번 증발지에 석회를 투입해 수산화마그네슘 및 석고 등 불순물을 제거한다. 6~7번 증발지에서는 염화나트륨과 칼리질 물질(KCl-NaCl 혼합염) 등이 산출되며, 최종적으로 8~9번 증발지로 이동하여 염화나트륨 및 염화칼륨 등이 침출된다.

증발지를 거친 염수는 최대 리튬 6 % 정도로 농축이 되며, 탄산리튬 제조 공정을 통해 석회를 투입해 부산물인 잔여 마그네슘 및 황산염, 붕소 등을 제거시킨다. 잔여 마그네슘이 제거된 염수는 소다회를 투입해, 칼슘을 제거하고 최종적으로 93°C까지 가열하여 탄산리튬을 석출하며, 탄산리튬 제조 과정에서 폐수는 다시 증발지로 재투입하여 잔여 리튬을 회수하는 공정으로 이루어져 있다.

고농도 염수와 달리 저농도 염수의 경우 자연 증발에

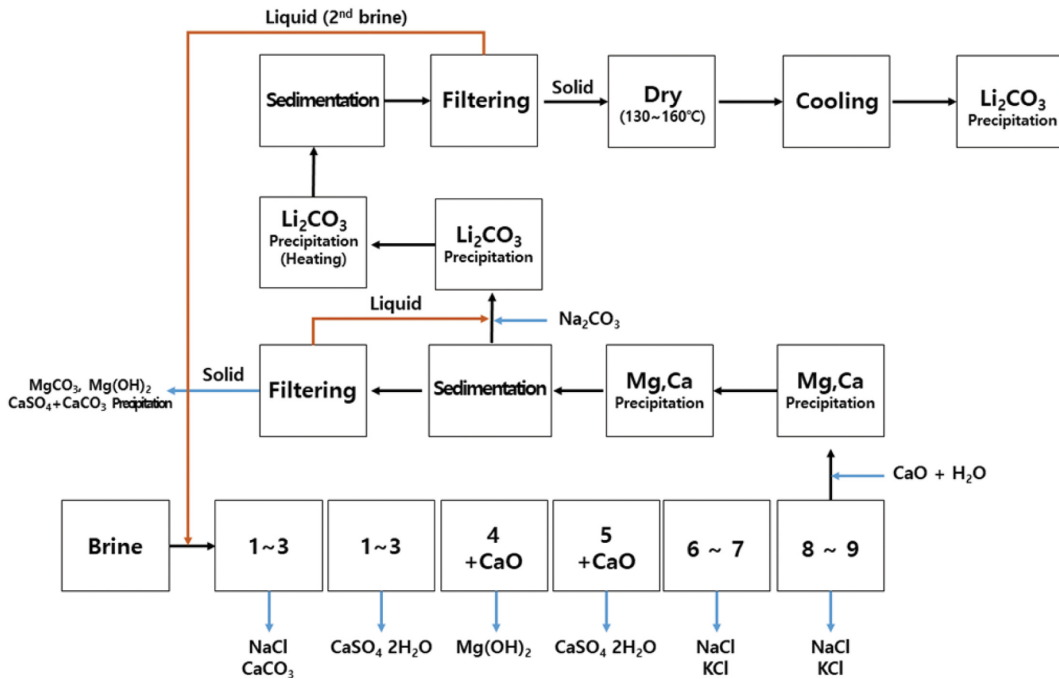


Fig. 8. Flow chart of lithium recovery process for brine.

Table 10
Production capacity of lithium compounds from brines (2012)
(unit: ton, LCE) [63]

Nation	Company	Capacity	Production
Argentina	FMC	22,000	13,200
Chile	Rockwood Lithium	34,000	20,500
	SQM	48,000	45,700
China	CITIC Guoan	10,000	1,300
USA	Rockwood	5,000	2,500

의한 리튬 이온의 농축과정 시 상당한 처리시간이 요구되어 효율이 매우 떨어진다. 중국, 미국 등에 위치한 염수의 경우 리튬의 농도가 500 ppm 이하로 남미에 위치한 염수로부터 리튬을 추출하기 위한 생산 공정을 적용하기 어렵다. 최근, 저농도 염수로부터 리튬을 회수하기 위해 용매추출법, 동결농축, 자연증발법 등이 연구되고 있으며 실증화 연구가 활발히 진행되고 있다.

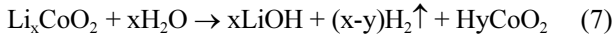
2.3.3. 리튬순환자원으로부터 리튬 회수 기술

리튬순환자원 중에 가장 대표적인 것은 리튬 함유 이차전지이다. 이차전지는 폐기 시 전지 내에 함유되어 있는 유해 화학물질로 인해 토양 및 수자원 오염을 야기하기 때문에 환경문제 방지를 위해 회수 기술 개발이 필수적이다. 또한 제조 공정 중 혹은 사용 후 발생하는 스크랩에는 코발트, 니켈과 같은 유가금속이 함유되어 있으며, 리튬도 양극재에 3~6% 정도 함유되어 있다. 국가 주요 전략 자원으로 인식되는 코발트, 니켈, 리튬을 회수

하여 상업적으로 재회용 하는 기술 개발의 중요성이 최근 크게 증가하고 있다[6-22].

리튬순환자원으로부터 유가자원인 코발트와 니켈을 회수하는 대표적인 상용 공정은 벨기에의 Umicore사가 개발한 것으로, 연간 수천 톤의 폐이차전지를 재회용하여 다시 이차전지의 원료로 재공급하고 있다. 이 공정은 별도의 전처리 없이 전지 전체를 smelter에 투입하여 용해하는 것이 특징이며, 이때 발생하는 배기가스는 플라즈마를 이용하여 완전 분해함으로써 다이옥신 발생과 같은 환경 문제를 해결하였다. 또한 용융과정에서 발생하는 금속산화물을 환원제로 사용하여 이산화탄소 배출을 최소화하였다. Smelter에서 배출되는 슬래그는 건설용 재료로 활용하고, 코발트, 니켈 및 구리 등으로 구성된 합금 물질은 습식침출, 용매추출 등의 공정을 적용하여 코발트산화물과 니켈화합물로 제조하여 이차전지의 원료로 공급한다. 그러나 용융과정에서 리튬이 슬래그로 50%, 배기가스로 50%가 배출되어 리튬을 회수하지 못하는 단점을 가지고 있다.

D. S. Kim 등은 어떠한 스크래핑 공정 없이, 사용된 리튬코발트산화물(LiCoO₂) 음극재를 200°C에서 농축된 수산화리튬(LiOH) 용액에서 수열법을 통해 접착제, AI 전류 컬렉터 등으로부터 분리하여 재사용이 가능함을 보고하였다. Toxco 공정은 대부분의 폐전지를 재회용할 수 있는 공정으로 여분의 전기에너지를 방전시키고 액체 질소를 통해 냉각한 후 슈레더를 이용해 분쇄한다. 이후 분말은 식 7처럼 물과 혼합하여 리튬을 수산화리튬(xLiOH)으로 만들어 회수하는 방법이다[11].



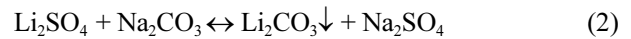
M. Lu 등은 코발트산화물(Co₃O₄)과 탄산리튬(Li₂CO₃)의 재활용 재료를 볼밀링에 의해 혼합한 후 750°C에서 15시간 동안 열처리하여 리튬코발트산화물로 재합성을 통해 재활용이 가능하다고 보고하였다. 그러나 이러한 건식 공정의 경우 유기금속을 선택적으로 회수하기 어려울 뿐 만 아니라 높은 에너지 소비, 고온 용융 시 발생하는 가스 처리 등을 필요로 한다. 그로 인해 현재 건식 공정을 통한 리튬의 회수는 불가능한 것으로 알려져 있다[12, 13].

따라서 대부분의 페리튬계 이차전지의 재활용 공정은 연속공정이 가능하고 비교적 에너지 비용이 적은 습식법으로 진행되고 있으며, 회수되는 리튬의 형태도 탄산리튬, 불화리튬(LiF), 인산리튬(Li₃PO₄) 등 다양하게 회수되고 있다. 습식 공정은 기본적인 전처리를 통해 플라스틱, 고철, 유기물질을 제거하고, 양극물질의 침출공정을 통해 금속들을 용해한 후 용매추출, 침전법과 같은 방법으로 각 금속을 분리하여 최종적으로 리튬을 회수하는 방식으로 진행된다[14-22]. 이에 대한 일반적인 공정도는 Fig. 9와 같다. Table 11에 주요 이차전지 양극 스크랩으로부터 리튬을 회수하는 방법에 대하여 정리하여 나타내었다.

전극에 함유된 유기금속과 리튬을 침출하는 연구들을 살펴보면 주로 무기산(황산, 염산, 질산)을 사용하였으며, 환원제로 과산화수소(H₂O₂)를 소량 첨가함으로써 리튬을 효율적으로 침출하고자 하였다[14-17, 19]. 이 경우 환경적으로 유해한 가스 발생과 폐수 처리가 다소 어렵기 때문에, 유기산(formic acid, citric acid, phosphoric acid

등)을 이용해 친환경적으로 리튬을 회수하는 방법에 대해서도 많은 연구가 진행되었다[18, 20-22].

무기산과 유기산을 이용하여 금속을 침출한 용액으로부터 리튬을 선택적으로 회수하기 위해서는 전극에 함유된 니켈, 코발트, 망간, 알루미늄, 구리 및 철 등과의 분리가 필요하다. 주요 금속들로부터 리튬을 분리하기 위하여 용매추출-침전이나 침전-침전 공정이 사용된다. 대부분의 용매추출-침전 공정에서는 D2EHPA, PC88A, Cyanex 272와 같은 산 추출제를 이용하여 불순물을 제거하고 최종 여액의 pH를 8 이상으로 한 후 탄산나트륨(Na₂CO₃)을 첨가함으로써 탄산리튬 형태로 회수한다[14-17].



침전-침전 공정을 통해 리튬을 회수할 경우에는 주로 침출액이나 환원제로 유기산이 사용되었으며 최종적으로 리튬이 회수되는 형태는 탄산리튬, 리튬코발트산화물, 불화리튬, 인산리튬 등으로 다양하게 나타났다[18-21].

또한 건식 공정과 습식 공정을 합쳐서 리튬을 회수하는 하이브리드 공정에 대한 연구도 수행되었다. T. G. Maschler 등은 흑연과 코발트를 합금으로 제조하여 분리하는 건식 공정과 합금 제조 후 리튬이 함유된 슬래그와 분진을 모아서 황산에 의한 침출, 탄산나트륨에 의한 침전 공정을 통해 탄산리튬을 회수하는 습식 공정을 제시한 바 있다[62].

D. W. Kim 등도 하이브리드 공정에 대한 연구를 수행하였으며 NCM계 양극 스크랩을 원료로 사용하여 수소(H₂)와 탄소(carbon)를 이용한 환원공정을 통해 리튬을 환원시킨 후 탄산리튬으로 회수하였다. 수소 환원처리가 된 샘플은 이산화탄소 가스를 주입해주면서 증류수와 반응시켜 탄산리튬을 회수한 반면 탄소에 의해 환원된 샘플은 다른 처리 없이 바로 증류수와 반응시켜 탄산리튬을 회수할 수 있다고 보고하였다[7, 8].

이처럼 페리튬계 이차전지로부터 리튬을 회수하는 기술은 환경적인 요인과 경제적인 관점에서 필요하지만 대부분의 재활용 기술은 여전히 실험실 규모로 진행되고 있다. 점차 전자기기의 사용량과 전기차의 수요가 증가하고 있는 추세에 리튬의 사용량은 크게 증가할 것으로 예상되며 그에 따라 폐기량 또한 점차 증가할 것으로 판단되기에 향후에는 산업적으로 적용하기 위한 노력이 필요하다.

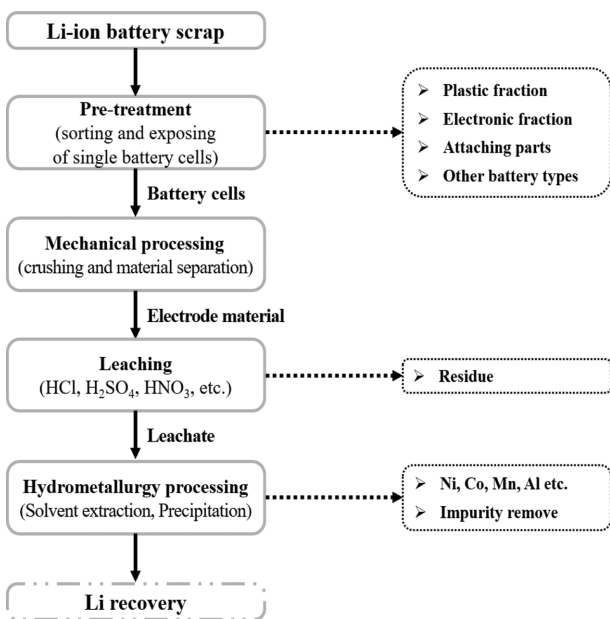


Fig. 9. General process for lithium recovery from waste lithium battery.

3. 결 론

본 논문에서는 최근까지 진행되고 있는 리튬 함유 물질로부터 리튬을 회수하는 연구현황에 대하여 살펴보았다. 특히, 리튬 함유 광석에서 상용성 높은 스포듀민, 레피돌라이트 그리고 페달라이트에서의 친환경적 리튬 회

Table 11
Hydrometallurgy process for recovering lithium from waste lithium batteries

Raw material	Leaching conditions	Separation methods		Li recovery (%)	Reference
		Process 1	Process 2		
LiCoO ₂	4 M HCl 100 g/L, 80°C, 1 h	SX* · PC88A-Co	Precipitation 1) Na ₂ CO ₃ - Li	-	[6]
	2 M H ₂ SO ₄ + 0.5 M H ₂ O ₂ 100 g/L, 90°C, 1 h	SX* · D2EHPA - Impurity · PC88A - Co	Precipitation · NaOH - Co · Na ₂ CO ₃ - Li	98	[15]
	H ₂ SO ₄ + H ₂ O ₂	SX* · D2EHPA - Impurity · PC88A - Co/Ni	Precipitation · Na ₂ CO ₃ - Li	92	[16]
NCM	2 M H ₂ SO ₄ + 10 vol% H ₂ O ₂ 33.3 g/L, 70°C, 1.5 h	SX* · Cyanex272 - Co/Mn	Precipitation · C ₂ H ₈ N ₂ O ₂ - Ni · Na ₂ CO ₃ - Li	-	[17]
	2 M Formic acid + 6 vol% H ₂ O ₂ 50 g/L, 60°C, 2 h	· Filtering - Al foil	Precipitation · Na ₂ CO ₃ - Li	98	[18]
LiCoO ₂	1 M HNO ₃ + 1.7 vol% H ₂ O ₂ 20 g/L, 75°C, 1 h	Precipitation · Citric acid - Li gelation	Calcination · 950°C, 24 h - Li	-	[19]
	0.1 M citric acid + 0.02 M ascorbic acid 2 g/L, 80°C, 2 h	Precipitation · Oxalic acid - Co · NH ₄ F - Li	-	95	[20]
	2 vol% H ₃ PO ₄ + 2 vol% H ₂ O ₂ 8 g/L, 90°C, 1 h	Precipitation · Oxalic acid - Co · NaOH - Li	-	88	[21]

SX* = Solvent Extraction.

수 방법에 대하여 중점적으로 정리하여 보고하였다. 기존 상용화 공법에서 환경적으로 문제가 되고 있는 황산과 같은 화학물질 대신 첨가제를 통한 이온치환반응을 통하여 리튬을 회수하고자 하는 연구가 진행되고 있으며, 리튬계 이차전지에서 다양한 방법으로 리튬을 회수하여 순환자원으로서 회수하는 방법들이 제시되고 있다. 향후에도 리튬은 리튬계 이차전지 분야뿐만 아니라 다양한 분야에서 폭 넓게 사용되고 있기 때문에 지속적으로 추가 연구를 통하여 경제성을 확보한 친환경 공법이 개발되어야 할 것으로 판단된다.

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 min-

eral 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] J. Lim, “A study on recovery of lithium from low-grade lepidolite in Korea”, Master Thesis, Kwangwon University (2014).
- [4] V.T. Luong, “Recovery of the lithium from lepidolite via sulphate roasting and water leaching”, Doctoral Dissertation, Chonnam National University (2015).
- [5] 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.
- [6] P. Zhang, T. Yokoyama, O. Itabashi, T.M. Suzuki and K. Inoue, “Hydrometallurgical process for recovery of metal values from spent lithium-ion secondary batteries”, Hydrometallurgy 47 (1998) 259.
- [7] D.W. Kim and S.T. Jang, “Recovery of lithium and leaching behavior of NCM powder by carbon reductive treatment from Li(NCM)O₂ system secondary battery scraps”, J. Korean Inst. of Resources Recycling 22 (2013) 62.
- [8] 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.
- [9] 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.
- [10] 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.
- [11] D.S. Kim, J.S. Sohn, H.K. Lee, J.H. Lee, K.S. Han and Y.I. Lee, “Simultaneous separation and renovation of lithium cobalt oxide from the cathode of spent lithium ion rechargeable batteries”, *J. Power Sources* 132 (2004) 145.
- [12] M. Lu, H. Zhang, B. Wang, X. Zheng and C. Dai, “The re-synthesis of LiCoO_2 from spent lithium ion batteries separated by vacuum-assisted heat-treating method”, *Int. J. Electrochem. Sci.* 8 (2013) 8201.
- [13] L. Li, J.D. Dunn, X.X. Zhang, L. Gaines, R.J. Chen, F. Wu and K. Amine, “Recovery of metals from spent lithium-ion batteries with organic acid as leaching reagents and environmental assessment” *J. Power Sources* 233 (2013) 180.
- [14] P. Zhang, T. Yokoyama, O. Itabashi, T.M. Suzuki and K. Inoue, “Hydrometallurgical process for recovery of metal values from spent lithium-ion secondary batteries”, *Hydrometallurgy* 47 (1998) 259.
- [15] 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.
- [16] 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.
- [17] W.S. Chen and H.J. Ho, “Recovery of valuable metals from lithium-ion batteries NMC cathode waste materials by hydrometallurgical methods”, *Metals* 8 (2018) 321.
- [18] 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.
- [19] C.K. Lee and K.I. Rhee, “Preparation of LiCoO_2 from spent lithium-ion batteries”, *J. Power Sources* 109 (2002) 17.
- [20] G.P. Nayaka, J. Manjanna, K.V. Pai, R. Vadavi, S.J. Keny and V.S. Tripathi, “Recovery of valuable metal ions from the spent lithium-ion battery using aqueous mixture of mild organic acids as alternative to mineral acids”, *Hydrometallurgy* 151 (2015) 73.
- [21] E.G. Pinna, M.C. Ruiz, M.W. Ojeda and M.H. Rodriguez, “Cathodes of spent Li-ion batteries: dissolution with phosphoric acid and recovery of lithium and cobalt from leach liquors”, *Hydrometallurgy* 167 (2017) 66.
- [22] 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.
- [23] Bloomberg Businessweek, “Where all of that metal will come from.” [Online] <https://www.bloomberg.com/graphics/2017-lithium-battery-future/>.
- [24] USGS, “2016 minerals yearbook - lithium” (2016).
- [25] USGS, “Material commodity summaries 2017 - lithium” (2017).
- [26] USGS, “Mineral Commodity Summaries 2019 - lithium” (2019).
- [27] KORES, “Lithium market analysis report” (2016).
- [28] Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources, “A study on lithium demand forecast and securing supply” (2016).
- [29] SNE research, “Global raw material market trends and prospects for lithium ion secondary batteries” (2016).
- [30] D.E. Garrett, *Handbook of lithium and natural calcium chloride* (2004).
- [31] L. Kavanagh, J. Keohane, G. Garcia Cabellos, A. Lloyd, and J. Cleary, “Global lithium sources-Industrial use and future in the electric Vehicle Industry: a review”, *Resources* 7 (2018) 57.
- [32] POSRI Issue Report, “Lithium supply/demand outlook in 2025: overall supply shortage despite temporary supply excess” (2018).
- [33] “Lithium import and export trade statistics of South Korea.” [Online]. Available: <http://stat.kita.net>.
- [34] T. Tran and V.T. Luong, “Lithium process chemistry”, *Resources, Extraction, Batteries and Recycling* (2015) 81.
- [35] G. Rosales, M. Ruiz and M. Rodriguez, “Novel process for the extraction of lithium from β -spodumene by leaching with HF”, *Hydrometallurgy* 147-148 (2014) 1.
- [36] G.P. Robinson, “Recovery of lithium from ores”, US patent 2983576 (1961).
- [37] T.E. Dwyer, “Recovery of lithium from spodumene ores”, US patent 2801153 (1957).
- [38] 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.
- [39] C.M. Nicholson, “Production of lithium compounds”, US patent 2413644 (1946).
- [40] E.T. Hayes, F.P. Williams and W. Sternberg, “Production of lithium chloride from spodumene”, US patent 2533246 (1950).
- [41] 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.
- [42] 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.
- [43] P.A. Chubb, “Treatment of lithium ores”, US patent 3073673 (1963).
- [44] A. Archambaut, C.A. Olivier, H. Lenay and M. Savard, “Sodium-ammonium compounds process for extracting lithium from spodumene”, US patent 3112170 (1963).
- [45] J. Peterson and G. Gloss, “Lithium values recovery process”, US patent 2893828 (1959).
- [46] L. Medina, Fernando, E. Naggat and M. Mohamed, “An alternative method for the recovery of lithium from

- spodumene”, *Metall Trans B* 15B:4 (1984) 725.
- [47] G. Cunningham, “Preparation of lithium chloride from spodumene”, US patent 2627452 (1953).
- [48] W. Dunn and J. Jahnke, “Cyclical vacuum chlorination processes, including lithium extraction”, US patent 7588741 (2009).
- [49] L. Barbosa, G. Valente, R. Orosco and J. Gonzalez, “Lithium extraction from β -spodumene through chlorination with chlorine gas”, *Min. Eng.* 56 (2014) 29.
- [50] O. Peltosaari, P. Tanskanen, E. Heikkinen and T. Fabritius, “ α - γ - β -phase transformation of spodumene with hybrid microwave and conventional furnaces”, *Min. Eng.* 82 (2015) 54.
- [51] 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.
- [52] 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.
- [53] Q. Yan, X. Li, Z. Wang, X. Wu, H. Guo, Q. Hu, W. Peng and J. Wang, “Extraction of valuable metals from lepidolite”, *Hydrometallurg* 117-118 (2012) 116.
- [54] 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.
- [55] 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.
- [56] R. Gauguin and J. Claus, Purifying lithium salts, US patent 3000699 (1961).
- [57] H. Mazza and G.H. Schafer, “Process for recovering alkali metal values from lepidolite”, US patent 2940820 (1958).
- [58] 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.
- [59] G.O.G. Löf and W.K. Lewis, “Lithium chloride from lepidolite”, *Ind. Eng. Chem.* 34 (1942) 209.
- [60] 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.
- [61] O. Sitando and P.L. Crouse, “Processing of a Zimbabwean petalite to obtain lithium carbonate”, *Int. J. Min. Process.* 102-103 (2012) 45.
- [62] 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.
- [63] Roskill “Lithium: Global Industry, Market & Outlook” (2012).