

A study on the fabrication of high purity lithium carbonate by recrystallization of low grade lithium carbonate

Boram Kim, Dae-Weon Kim[†], Sung-Ok Hwang^{*}, Soo-Hoon Jung^{*} and Dae-Hoon Yang^{*}

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

**GM-Tech Co., LTD., Chilgok 39831, Korea*

(Received January 19, 2021)

(Revised February 8, 2021)

(Accepted February 8, 2021)

Abstract Lithium carbonate recovered from the waste solution generated during the lithium secondary battery manufacturing process contains heavy metals such as cobalt, nickel, and manganese. In this study, the recrystallization of lithium carbonate was performed to remove heavy metals contained in the powder and to increase the purity of lithium carbonate. First, the leaching efficiency of lithium carbonate according to pH in the aqueous hydrochloric acid solution was examined, and the effect on the recrystallization of lithium carbonate according to the equivalent and concentration of sodium carbonate was confirmed. As the equivalent and concentration of sodium carbonate increased, the recovery rate of lithium carbonate improved. And the SEM image showed that the crystal shape was changed depending on the reaction conditions with sodium carbonate. Finally, the high purity lithium carbonate of 99.9% or more was recovered by washing with water.

Key words Lithium recovery, Lithium carbonate, Recrystallization, Secondary battery, High purity

저급 탄산리튬의 재결정화를 통한 고순도 탄산리튬 제조에 대한 연구

김보람, 김대원[†], 황성욱^{*}, 정수훈^{*}, 양대훈^{*}

고등기술연구원 신소재공정센터, 용인, 17180

^{*}(주)지엠텍, 칠곡, 39831

(2021년 1월 19일 접수)

(2021년 2월 8일 심사완료)

(2021년 2월 8일 게재확정)

요약 리튬이차전지 제조 공정 중 발생한 폐액으로부터 회수된 탄산리튬의 경우, 이차전지 양극재의 원료인 코발트, 니켈 및 망간의 중금속이 함유되어 있다. 본 연구에서는 탄산리튬의 재결정화를 통하여 순도 98.28%의 저급 탄산리튬 분말에 함유된 중금속을 제거하고 탄산리튬의 순도를 높이고자 하였다. 먼저 염산 수용액을 이용하여 탄산리튬의 침출 효율을 살펴보고, pH 5 조건으로 침출 후 탄산나트륨의 당량 및 농도의 탄산리튬 재결정에 대한 영향을 확인하였다. 리튬의 함량 기준 대비 탄산나트륨 1 당량에서 1.5로 증가할수록, 농도 1.4 M에서 2.8 M로 증가할수록 회수율은 향상되었으며, 탄산나트륨의 투입 조건이 달라짐에 따라 결정 형상이 달라지는 것을 SEM 분석을 통해 확인할 수 있었다. 재결정된 탄산리튬 분말은 수세하여 순도 99.9% 이상의 고순도 탄산리튬을 회수할 수 있었다.

1. 서론

기존의 리튬이차전지는 휴대용 전자장치(휴대폰, 노트북 등)에 사용되는 소형 위주로 발전되었지만, 최근 전기자동차(Electric Vehicle, EV) 및 에너지저장장치(Energy

Storage System, ESS)와 같은 중대형 리튬이차전지의 시장이 확대되고 있다. 환경적 지원 및 각국 정부의 전기차 지원 정책으로 인해 2018년 전년 대비 64% 증가하여 2.1백만 대의 판매량을 기록하였다[1]. 또한 전기차 시장의 확대와 함께 야노경제연구소에 의하면 리튬이온배터리 분야도 2025년 254 GWh로 급격한 성장을 이룰 것으로 예상되며[2], 사용 후 발생하는 폐전지 증가에 따른 리튬이차전지 재활용에 대한 관심도 커지고

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

있어 많은 연구들이 진행된 바 있다[3-8].

리튬이차전지 재활용에 대해 Lupi 등은 음극재의 침출액을 용매추출을 통해 코발트로부터 니켈을 분리하여 전해채취로 전류효율이 우수한 니켈을 회수하는 연구를 하였으며[9], Swain 등은 리튬이차전지의 침출용액을 Cyanex 272를 사용한 용매 추출 공정으로 용매의 농도, O/A 부피 및 Maccabe-thiele 추출 등온선과 같은 변수를 최적화하여 99.99%의 순수한 황산코발트를 회수하였다[10]. 또한 Golmohammadzadeh 등은 유기산을 사용하여 LIB 분말 30 g/L의 고액비로 침출 매개 변수를 최적화하는 연구를 진행하여 코발트는 96.46%, 리튬은 99.80%의 회수율을 얻었다. 이처럼 리튬이차전지 재활용은 코발트 및 니켈 회수에 집중되어 있었으며[11], UNEP의 금속 재활용 현황 보고서에서도 산업에서의 리튬 재활용률이 1% 미만이라고 보고되어 있다[12].

이는 리튬회수에 대한 연구도 아래와 같이 진행된 바 있지만, 다양한 이유로 산업에서의 리튬 회수가 이루어지지 못하고 있는 실정이다. 특히 탄산리튬의 경우 용해도가 낮아 대부분 실험실 규모의 연구로 진행되었다[13]. Wang 등은 리튬이차전지의 양극활물질을 염산 용액에 침출시킨 후 망간, 니켈을 순차적으로 분리한 후 1 M의 수산화나트륨을 사용하여 수산화코발트를 침전시켜 회수하였고, 최종적으로 탄산나트륨수용액을 첨가하여 탄산리튬 분말로 리튬을 회수하였다. 회수된 분말의 순도는 망간 98.23%, 니켈 97.43%, 코발트 96.94% 및 리튬 96.67%로 회수되었으며[14], 특히 회수된 탄산리튬은 순도가 낮아 이차전지 제조에 사용하기에 어렵다.

회수된 탄산리튬을 이차전지 제조에 활용하기 위해서는 3 N급의 고순도의 분말이 필요하기 때문에, 본 연구에서는 리튬이차전지 제조 공정 중 발생한 폐액으로부터 증발농축 공정으로 회수된 탄산리튬의 고순도화 연구를 진행하고자 하였다. 특히 탄산리튬은 물에 대한 용해도가 상대적으로 낮아, 리튬 염 농도도 낮고 침출 효율이 떨어지는 문제를 해결하고자 염산 수용액을 사용하였다. 염산수용액으로 pH를 조절하여 탄산리튬의 용해도를 증가시켜 침출 효율을 높이고, 중금속과 같은 불순물을 제거한 후 탄산나트륨수용액을 첨가하여 탄산리튬으로 재결정시켜 분말을 회수하였다. 재결정 과정에서 탄산나트륨 수용액의 당량 및 농도가 탄산리튬 결정 형상에 미치는 영향을 관찰하였고, 순도 99.9%의 탄산리튬 분말 제조 실험을 진행하였다.

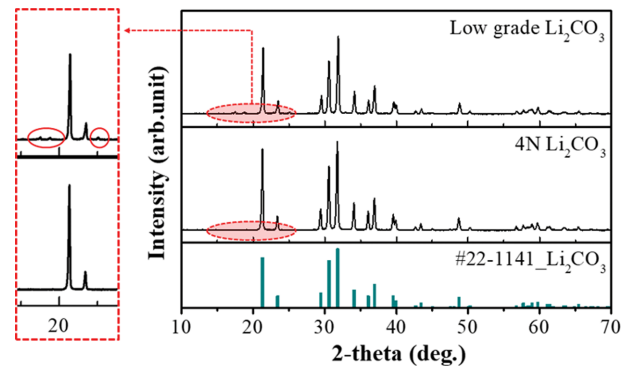


Fig. 1. XRD patterns of Li_2CO_3 powder.

2. 실험 방법

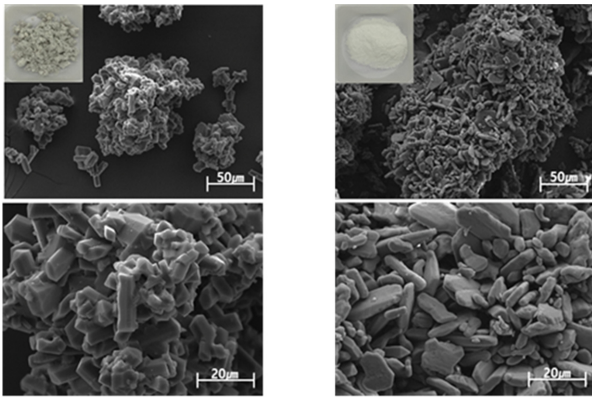
2.1. 저급 탄산리튬 원료

본 연구에서 사용한 저급의 탄산리튬 분말은 리튬이차전지 제조 공정 중 발생한 폐액을 증발 농축하여 얻은 농축액에 탄산화 공정을 적용하여 회수된 저급의 탄산리튬을 사용하였다. 회수된 저급 탄산리튬의 순도 확인을 위하여 유도결합플라즈마분광기(Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy, 5300DV, Perkin Elmer)를 통해 불순물을 분석하였다. 불순물의 내용을 살펴보면, 리튬이차전지의 주요 성분인 니켈, 코발트, 및 망간이 검출되었다. 또한 주요 불순물로 황, 나트륨, 그리고 인 순으로 많았으며, 리튬의 함량은 17.10 wt.%로 분석되었다. 전체적으로 Table 1과 같이 분석 결과를 나타내었으며, 순도 약 98.28%의 저급 탄산리튬임을 확인하였다.

상기 리튬이차전지 폐액으로부터 얻어진 저급 탄산리튬에 대한 결정상과 미세구조를 확인하기 위하여 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope, Mira3, TESCAN)과 X선 회절분석법(X-ray diffraction spectroscopy, XRD-6100, Shimadzu)을 이용하였으며, Fig. 1에 XRD 분석 결과, Fig. 2에 SEM 이미지 분석 결과를 나타내었다. 저급 탄산리튬의 결정상은 거의 단일상의 탄산리튬(JCPDS 22-1141)으로 확인되었으나, 비교로 같이 분석한 4N 시약 급 탄산리튬((주)고순도코리아)에 비하여 불순물들로 인한 미세한 피크가 2-theta 20도 부근에서 보이는 것으로 확인되었다. 또한 4N 시약 급 탄산리튬의 피크 강도가 상대적으로 높은 값으로 결과가 나타났다. SEM 분석 결과 저급 탄산리튬은 기동형태의 입자이며, 4N 시

Table 1
Chemical composition of low grade Li_2CO_3 powder (ppm)

Li	S	P	B	K	Na	Fe	Al	Ca	Mg	Cr	Cu	Co	Ni	Mn
17.1 (%)	7,438	7,840	31	72	7,438	170	18	119	27	15	-	86	1,085	46



(a) Low grade Li_2CO_3 (b) 4N Li_2CO_3

Fig. 2. FE-SEM image of Li_2CO_3 powder and corresponding the digital photographs.

약 급 탄산리튬은 모서리가 둥근 다각형의 판 형상으로 관찰되며, 저급 탄산리튬의 분말 색은 백색이 아닌 회색의 색깔을 띠었다.

2.2. 제조 공정

본 연구는 리튬이차전지 폐액을 재활용하는 공정 중에서 얻은 저급의 탄산리튬을 출발물질로 사용하여 침출 공정과 재결정화 공정을 이용하여 고순도의 탄산리튬을 제조하는 연구로서 Fig. 3에 전체적인 개략도를 나타내었다. 탄산리튬의 경우, 물에 대한 용해도가 매우 낮기 때문에 재결정 공정을 효율적으로 적용하기 위해서 반드시 고농도로 침출하여야 한다[15,16]. 이를 위해 3M의 염산으로 pH 3의 수용액을 제조한 후 저급 탄산리튬을 투하하였고, 염산수용액을 조금씩 적하하여 최종 용액의 pH를 조절하면서 침출 조건을 도출하였다. 그 후 필터페

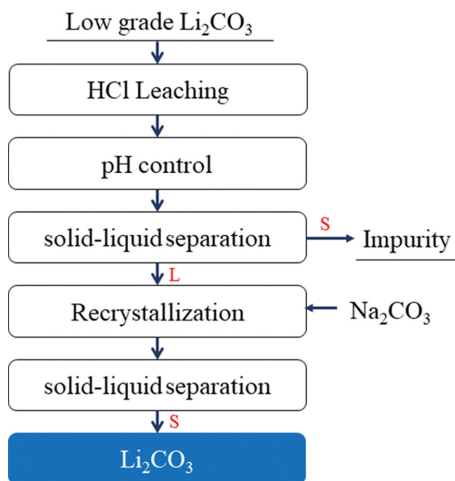


Fig. 3. Experimental flow chart for the process of high purity of lower lithium carbonate.

이퍼(F1001, CHMLAB)를 통해 고액분리하여 불순물을 제거한 용액에 1.4 M의 탄산나트륨(JUNSEI) 용액과 반응시켜 탄산리튬을 재결정시켰다.

최종적으로 회수하는 탄산리튬 분말의 불순물은 최소화하고, 경제적으로 분말을 회수하기 위해 탄산리튬 용액 내 리튬의 농도 기준대비 탄산나트륨의 당량 및 농도를 조절하여 다양한 조건에서 진행하였다. 회수된 탄산리튬은 80°C의 오븐에서 24시간 건조 공정을 통하여 최종적으로 백색의 탄산리튬 분말을 얻었으며, 이에 대한 순도, 결정상 및 입자 형태를 확인하기 위하여 유도결합 플라즈마분광기, X선 회절분석법, 그리고 주사전자현미경을 이용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 저급 탄산리튬의 침출

탄산리튬의 물에 대한 용해도는 25°C 기준에서 1.29 g/100 mL이며, 온도가 상승함에 따라 감소하는 특성을 가지고 있다[16]. 이에 본 연구에서는 pH 3 정도의 묽은 염산 용액 100 mL에 저급 탄산리튬 10g을 첨가하여 슬러리 상태로 만든 다음 3 M의 염산용액을 적하시키면서 pH를 조절하여 침출시켰다. 최종적인 pH의 조건을 0.5, 1, 3, 5로 하였을 때의 침출율을 분석하였으며, Fig. 4에 나타내었다. pH에 따른 저급 탄산리튬의 침출율은 pH가 증가할수록 감소하였으며, pH 0.5에서 침출율은 약 96.1%, pH 1에서는 95.6%, pH 3에서는 95.1%, pH 5에서 침출율은 약 93.8%로 나타났다. 침출잔사는 1g 이하로 침출율을 근거로 불순물 제거 여부를 판단하기에는 오차율을 고려하였을 때 매우 적은 양이므로, 침출 여액을 ICP-OES 분석하여 중금속 검출 여부를 판단하였다.

Table 2에 침출여액의 화학 조성을 나타내었다. pH 0.5에서 대부분의 불순물의 함량이 전체적으로 감소하였으

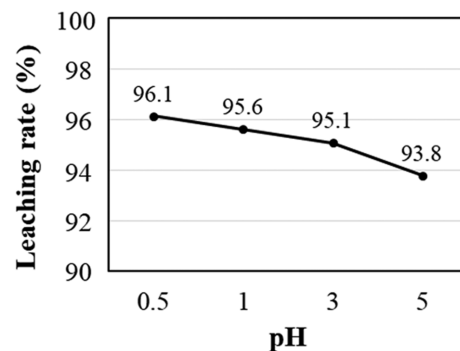


Fig. 4. Leaching rate of low grade Li_2CO_3 powder according to pH.

Table 2
Chemical composition of low-grade Li_2CO_3 leachate (ppm)

	pH 0.5	pH 1	pH 3	pH 5
Li	15,945	15,398	15,839	14,384
S	709	683	693	647
P	27	25	26	1.5
B	5	5	2	2
K	96	30	215	233
Na	309	129	282	259
Fe	7	5	1	0
Al	3	2	1	1
Ca	15	15	15	15
Mg	3	3	3	3
Cr	1	1	0	0
Cu	0	0	0	0
Co	6	2	1	0
Ni	59	8	2	0
Mn	4	1	1	0

나, 니켈 59 ppm, 철 7 ppm, 코발트 6 ppm 등이 검출되었다. pH에 따른 불순물의 침출을 살펴보면 pH가 증가할수록 불순물의 함량이 감소하였으며, 특히 pH 5 조건에서 철, 알루미늄, 구리, 코발트, 니켈 등의 중금속이 침출되지 않았다. 이처럼 산성 분위기에서 탄산리튬을 침출시키면 침출율은 높일 수 있으나, pH 0.5의 경우 pH가 너무 낮아 저급 탄산리튬에 함유되어 있는 중금속 불순물들이 함께 용해되어 고순도의 탄산리튬을 얻는데 불순물이 함유되는 문제가 발생하기에 pH 5 조건에서 침출하는 것이 적합하다고 판단하였다.

3.2. 탄산리튬의 재결정화

3.2.1. 침출 pH의 영향

pH 별로 저급 탄산리튬을 침출시켜 고상의 불순물을 제거한 탄산리튬 용액에 탄산나트륨 수용액과 반응시켜 재결정시켰다. 탄산리튬 용액 내 리튬의 함량을 기준으로

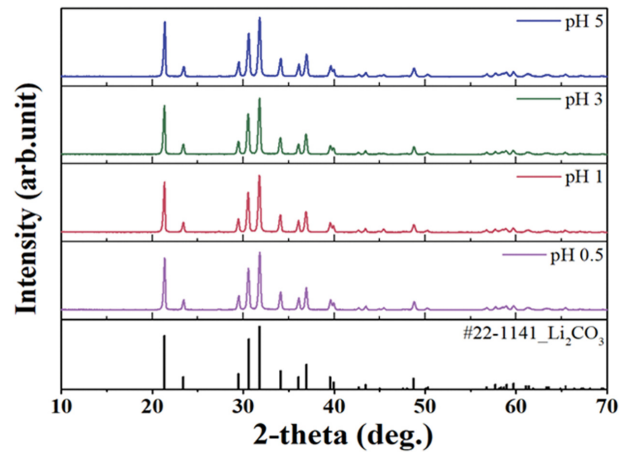


Fig. 5. XRD pattern of recrystallized Li_2CO_3 powder according to pH.

탄산나트륨 1 당량으로 1.4 M의 탄산나트륨 수용액을 투입하여 진행하였으며, 60°C 의 반응온도에서 1시간 정도 교반시키며 탄산리튬 분말을 재결정시켜 회수하였다.

재결정 분말은 고액분리 후 건조해 결정 형태와 형상을 확인하기 위해 XRD, FE-SEM 분석을 하였다. 이는 Fig. 5, 6에 각각 나타내었다. 재결정 분말은 모두 탄산리튬 결정으로 확인되었으며, Fig 1에서의 저급 탄산리튬 XRD 결과와 비교하면 20도 부근에서 나타나는 불순물에 의한 미세한 피크가 완전히 사라짐을 알 수 있었다. SEM 분석 결과 재결정 시료는 모두 얇은 판 형태의 1차 입자들이 꽃 모양으로 응집되는 2차 입자의 형상을 가지고 있었다. pH가 증가할수록 입자의 사이즈가 작아지고, 판 형태 1차 입자의 두께가 조금씩 두꺼워지면서 4 N 시약 급 탄산리튬 입자의 형태와 비슷해지는 것으로 확인되었다. 또한 회수한 분말의 사진을 보면 침출 pH가 0.5에서 5로 갈수록 최종적으로 회수한 탄산리튬 분말의 색이 옅은 노란색에서 하얀색으로 변하였고, pH 5에서 침출 후 재결정한 분말은 4 N 시약 급 탄산리튬과 같은

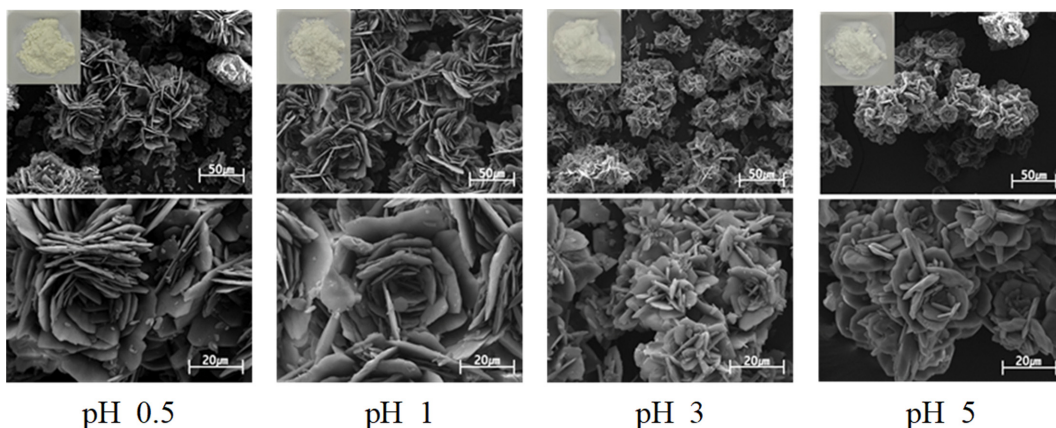


Fig. 6. FE-SEM image of recrystallized Li_2CO_3 powder according to pH and corresponding the digital photographs.

Table 3
Chemical composition of recrystallized Li_2CO_3 powder (ppm)

	pH 0.5	pH 1	pH 3	pH 5
Li	172,400	172,600	175,600	178,000
S	329	357	281	514
P	312	316	319	213
B	1	16	6	7.1
K	51	50	65	156
Na	9,725	12,311	6,803	14,160
Fe	78	30	0	0
Al	32	22	3	0
Ca	186	178	162	101
Mg	24	5	14	10
Cr	0	0	0	0
Cu	0	0	0	0
Co	87	8	1	0
Ni	920	78	8	0
Mn	96	27	33	0

색상으로 나타났다.

Table 3은 최종적으로 회수한 재결정 탄산리튬 분말의 화학조성이다. pH 0.5에서 침출 후 재결정한 분말의 경우 다량의 철, 알루미늄, 마그네슘, 코발트, 니켈과 같은 불순물이 존재하며, 이는 낮은 pH에서 침출된 중금속이 탄산리튬의 재결정 과정에서 같이 침전한 것으로 판단된다. 이에 반해 pH 5에서 반응 시켜 얻어진 분말은 중금속이 없는 상태의 용액에서 생성되었기에 백색의 깨끗한 탄산리튬 결정이 얻어졌다.

ICP 분석 결과를 기반으로 침출 pH 조건에 따라 최종 회수된 탄산리튬 분말의 순도 및 회수율을 Fig. 7에 나타내었다. 최종적으로 회수한 분말의 침출 pH에 따른 탄산리튬 순도를 고찰한 결과, pH 3에서 99% 이상의 순도로 탄산리튬 분말을 회수하였으며, 전체적으로 pH에 따른 순도는 큰 차이를 보이지 않았다. 그러나 Table 2의 침출 용액 내 중금속 불순물이 침출되지 않은 pH 5

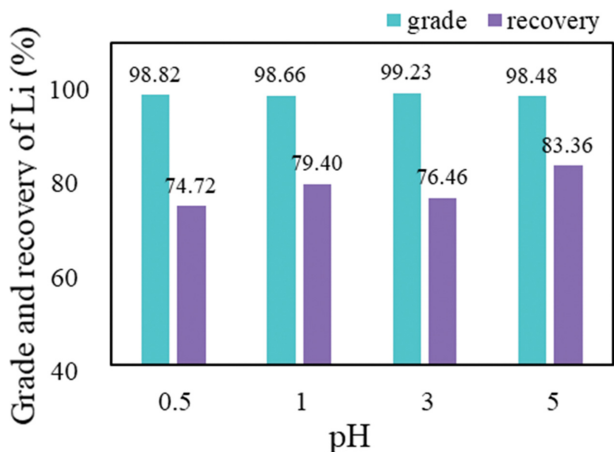


Fig. 7. Grade and recovery of recrystallized lithium carbonate according to pH.

의 조건이 가장 적합하다고 판단하였다. 아래 식(1)과 같이 회수율은 저급 탄산리튬 10 g에 98.3% 순도 값을 적용하여 처음 탄산리튬양에 대한 회수된 분말의 무게에 각 순도를 적용한 값의 비로 산출하였다. 이때 탄산리튬은 상온에서 물 100 mL 기준에 대해 용해도가 약 1.29 g으로 이는 회수가 불가능하여 회수율 산출 시 용해도를 고려하였다.

$$\text{Recovery}(\%) = \frac{(W_f \times G_f) + 1.29}{W_i \times G_i} \times 100 \quad (1)$$

(W_i = initial weight of Li_2CO_3 , G_i = initial grade of Li_2CO_3 , W_f = final weight of Li_2CO_3 , G_f = final grade of Li_2CO_3)

회수된 분말의 무게는 pH 0.5 조건에서는 6.13 g, pH 1 조건에서는 6.60 g, pH 3은 6.27 g, pH 5 조건에서는 7.01 g으로 회수하였다. 침출에 사용된 pH 값이 올라갈수록 회수율이 증가하는 경향으로 나타났다. 최종적으로 재결정된 탄산리튬의 침출 pH가 증가함에 따라 중금속은 감소하였지만, 탄산나트륨 투입에 의해 나트륨이 증가하여 순도는 많이 향상되지 않았다. 하지만 pH 5 조건에서 83.36%로 회수되었으며 중금속이 검출되지 않았으므로 pH 5를 기준으로 탄산리튬에 대한 탄산나트륨의 당량 및 농도의 영향을 확인하였다.

3.2.2. 탄산나트륨 당량 및 농도의 영향

저급 탄산리튬의 pH 5 조건에서 침출한 용액을 사용하여 리튬에 대한 탄산나트륨의 당량 및 농도별로 재결정하여 거동을 살펴보았다. 샘플 #1, #2, #3은 리튬에 대한 탄산나트륨의 당량에 대한 영향을 확인하기 위해 각각 1, 1.25, 1.5의 당량으로 반응시켰으며, 1.4 M의 탄산나트륨 수용액을 사용하였다. 60°C의 반응온도에서 1시간 정도 교반 시키며 탄산리튬 분말을 재결정시켰다. 샘플 #1, #4, #5는 탄산나트륨 수용액 농도의 영향을 고찰하기 위해 당량은 1로 고정하여 각각 1.4 M, 2.1 M, 2.8 M의 탄산나트륨 수용액을 사용하였으며, 이외의 조건은 동일하게 진행하였다.

Figure 8에 리튬에 대한 탄산나트륨의 당량 및 농도별 탄산리튬 재결정 분말의 SEM 이미지를 나타내었다. 탄산나트륨의 당량이 증가할수록 판 형태의 1차 입자가 커지고 두께는 얇아지는 경향을 보였다. 이는 탄산나트륨의 당량이 증가함에 따라 첨가량이 증가되어, 반응물 증가에 따른 침전속도 증가로 두께가 얇아지는 것으로 판단된다[17]. 반면에 탄산나트륨의 농도가 증가할수록 1차 입자의 두께가 급격하게 두꺼워지며 판 형태에서 기둥 형태로 변화하였고, 응집된 2차 입자의 꽃 형태가 점점 구 모양으로 작아지는 것을 확인할 수 있었다. 이러한

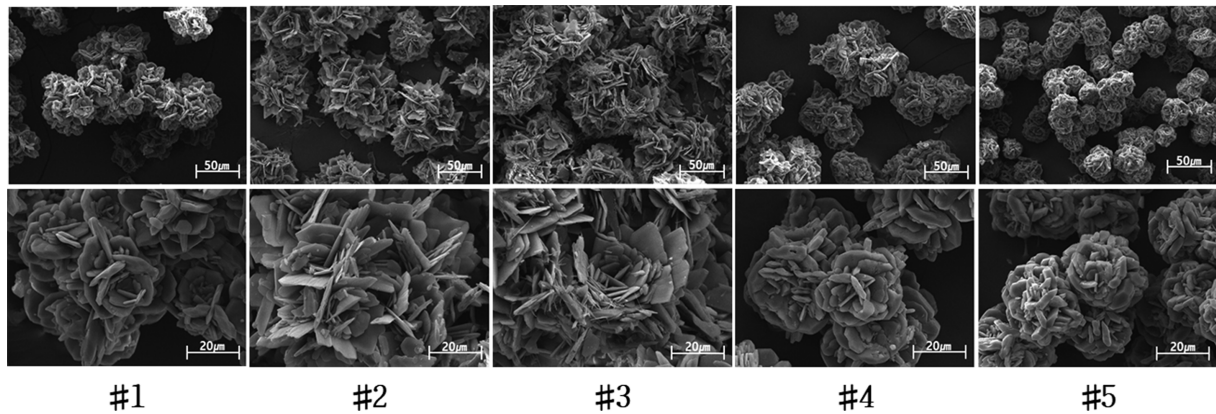


Fig. 8. SEM image of recrystallized lithium carbonate powder according to the equivalent and concentration of sodium carbonate.

Table 4
Chemical composition of recrystallized Li_2CO_3 powder according to the equivalent and concentration of sodium carbonate (ppm)

Equivalent Na_2CO_3 Conc.	#1	#2	#3	#4	#5
	1.00	1.25	1.50	1.00	1.00
	1.4 M	1.4 M	1.4 M	2.1 M	2.8 M
Li	178,000	180,000	174,800	175,300	177,400
S	514	321	321	518	610
P	213	206	189	179	190
B	7.1	3.1	2.3	2.2	1.8
K	156	92	87	72	81
Na	14,160	14,968	24,133	16,224	12,700
Fe	0	0	0	0	0
Al	0	0	0	0	0
Ca	101	138	130	95	92
Mg	10	11	8	8	7
Cr	0	0	0	0	0
Cu	0	0	0	0	0
Co	0	0	0	0	0
Ni	0	0	0	0	0
Mn	0	0	0	0	0

현상은 반응액의 농도가 높을수록 자발적 핵 성장에 의한 핵생성이 결정성장 보다 우선되어 1차 입자의 크기가 작아진 것으로 생각된다[18].

Table 4는 수용액 내 리튬 농도에 대한 탄산나트륨 당량 및 농도에 따른 재결정 탄산리튬 분말의 ICP 분석 결과이다. 탄산나트륨의 당량이 증가할수록, 황, 인, 칼륨, 마그네슘 등의 함량은 감소하고, 나트륨은 탄산나트륨 당량 1.5 조건에서 급격히 증가하였다. 상기 ICP 결과를 기반으로 회수된 분말의 무게를 대입하여 회수율을 산출하였고, Table 5에 회수된 탄산리튬 분말의 무게, 순도 및 회수율을 나타내었다. #1의 회수 분말 무게는 7.01 g, #2는 7.81 g, #3은 8.03 g, #4는 7.28 g, #5는 7.61 g 으로 탄산나트륨의 당량 및 농도가 증가할수록 회수 분말의 무게가 증가하였다. 이와 비례하여 회수율도 탄산나트륨의 당량이 증가할수록 1 당량에서는 83.26%, 1.25 당량에서는 91.27, 1.5 당량 조건에서는 92.71%까지 향

Table 5
Grade and recovery of lithium carbonate powder recovered according to the equivalent and concentration of sodium carbonate

	#1	#2	#3	#4	#5
Equivalent	1.00	1.25	1.50	1.00	1.00
Na_2CO_3 Conc.	1.4 M	1.4 M	1.4 M	2.1 M	2.8 M
Weight (g)	7.01	7.81	8.03	7.28	7.61
Grade (%)	98.34	98.32	97.41	98.15	98.47
Recovery (%)	83.26	91.27	92.71	85.84	89.40

상되었으며, 농도비에 따른 실험 결과에서도 2.1 M 조건은 85.84%, 2.8 M 조건에서는 89.40%까지 상승하였다. 반면 순도는 모든 조건에서 큰 차이가 나타나지 않았다. 이는 불순물이 제거된 만큼 탄산나트륨으로 인해 회수 분말에서 나트륨이 다량 검출되었기 때문이다.

이에 회수한 분말의 재결정화 과정에서 함께 침전된

Table 6
Chemical composition of lithium carbonate powder before and after washing with water (ppm)

Washing	Li	S	P	B	K	Na	Ca	Mg
Before	176,708	672	625	11	108	11,774	98	5
After	180,500	0	423	6	112	554	90	7

나트륨을 제거하기 위해 수세 공정을 진행하였으며, 수세 전후 분말의 조성은 Table 6에 나타내었으며, 수세로 인해 전체적으로 불순물의 농도가 감소함을 확인할 수 있었다. 특히, 나트륨의 경우 약 95.3%가 대폭 감소하여, 최종적으로 회수한 탄산리튬 분말의 순도는 약 99.9%까지 향상되었다.

4. 결 론

리튬이차전지 공정 중 발생하는 폐액으로부터 증발 농축공정으로 회수된 저급의 탄산리튬을 리튬이차전지 제조에 바로 활용할 수 있도록 고순도화를 위해 침출 및 재결정 공정을 수행하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1) 저급 탄산리튬에 함유되어 있는 철, 알루미늄, 코발트, 니켈 등의 중금속 불순물을 제거하고 탄산리튬의 침출 효율을 증대시키기 위하여 염산수용액으로 침출한 결과 pH 5 조건에서는 중금속이 침출되지 않은 침출 용액을 얻을 수 있었다.

2) 이후 탄산나트륨 수용액을 사용하여 재결정하였으며 회수한 분말은 XRD를 통해 탄산리튬으로 확인되었으며, 얇은 판 형태의 입자들이 꽃 모양으로 응집된 형상을 알 수 있었다.

3) 불순물 제거율을 고려하여 pH 5 조건에서 수용액 내 리튬 함량을 기준으로 탄산나트륨의 당량 및 농도의 영향에 대한 실험을 진행하였다. 당량 및 농도가 증가할수록 회수 분말의 양이 증가하여 회수율은 향상되었으며, 탄산나트륨 수용액 2.8M를 사용하였을 때 순도 및 회수율은 각각 98.47%, 89.40%로 나타났으며, 조건에 따라 분말의 결정형태가 다름을 확인하였다.

4) 수세 공정을 추가하였을 때, 재결정 과정에서 함께 침전된 나트륨을 약 95.3% 제거할 수 있었으며 99.9%의 탄산리튬 분말을 최종적으로 회수할 수 있었다.

감사의 글

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

References

- [1] Industrial Policy Research Team, "Industry trend and competitiveness analysis of vehicle secondary battery", Industrial trend report, vol. 1 (Korea Trade Insurance Corporation, Seoul, 2019) p. 6.
- [2] D. Joo, "Current status and development tasks of the domestic secondary battery industry daeyoung joo current status and development tasks of the domestic secondary battery industry", vol. 1 (Korea Institute for industrial economics & Trade, Sejong, 2017).
- [3] R. Golmohammadzadeh, F. Rashchi and E. Vahidi, "Recovery of lithium and cobalt from spent lithium-ion batteries using organic acids: Process optimization and kinetic aspects", Waste Management 64 (2017) 244.
- [4] G.P. Nayaka, K.V. Pai, G. Santhosh and J. Manjanna, "Recovery of cobalt as cobalt oxalate from spent lithium ion batteries by using glycine as leaching agent", J. Environ. Chem. Eng. 4 (2016) 2378.
- [5] J.F. Paulino, N.G. Busnardo and J.C. Afonso, "Recovery of valuable elements from spent Li-batteries", J. Hazard. Mater. 150 (2008) 843.
- [6] C.K. Lee and K.I. Rhee, "Reductive leaching of cathodic active materials from lithium ion battery wastes", Hydrometallurgy 68 (2003) 5.
- [7] S. Joo, Y. Kang, H.W. Shim, S.H. Byun, Y.H. Kim, C.G. Lee and D.G. Kim, "Study on preparation of high purity lithium hydroxide powder with 2-step precipitation process using lithium carbonate recovered from waste LIB battery", JKIRR 28 (2019) 60.
- [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", JKIRR 19 (2010) 51.
- [9] C. Lupi and M. Pasquali, "Electrolytic nickel recovery from lithium-ion batteries", Minerals Engineering 16 (2003) 537.
- [10] B. Swain, J. Jeong, J.C. Lee and G.H. Lee, "Development of process flow sheet for recovery of high pure cobalt from sulfate leach liquor of LIB industry waste: a mathematical model correlation to predict optimum operational conditions", Sep. Purif. Technol. 63 (2008) 360.
- [11] R. Golmohammadzadeh, F. Rashchi and E. Vahidi, "Recovery of lithium and cobalt from spent lithium-ion batteries using organic acids: Process optimization and kinetic aspects", Waste Management 64 (2017) 244.
- [12] T.E. Graedel, J. Allwood, J.P. Birat, M. Buchert, C. Hagelüken, B.K. Reck and G. Sonnemann, "Recycling rates of metals: a status report" (United Nations Environment Programme, Nairobi, 2011) p. 18.
- [13] V.T. Nguyen, J.C. Lee, J. 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 J. Chem. Eng. 53 (2015) 144.
- [14] R.C. Wang, Y.C. Lin and W.H. Wu, "A novel recovery process of metal values from the cathode active materials of the lithium-ion secondary batteries", Hydrometallurgy 99 (2009) 194.
- [15] J. Li, G. Wang and Z. Xu, "Environmentally-friendly

oxygen-free roasting/wet magnetic separation technology for in situ recycling cobalt, lithium carbonate and graphite from spent LiCoO_2 /graphite lithium batteries”, *J. Hazard. Mater.* 302 (2016) 97.

[16] R.R. Miller, S.H. Smith and D.D. Williams, “Solubility of lithium carbonate at elevated temperatures”, *J. Chem. Eng. Data* 16 (1971) 74.

[17] H.S. Yoon, S.J. Heo, C.J. Kim, K.W. Chung and H.S. Jeon, “Precipitation characteristics of ammonium metavanadate from sodium vanadate solution by addition of ammonium chloride”, *JKIRR* 29 (2020) 28.

[18] Y.J. Song, “Recovery of lithium as Li_3PO_4 from waste water in a LIB recycling process”, *Korean J. Met. Mater.* 56 (2018) 755.