

## Li-Al-Si 함유 유리세라믹 순환자원으로부터 Ca계열 염배소법 및 이에 따른 수침출 공정에 의한 리튬의 회수 연구

주성호\* · 신동주\* · 이동석\*\*\* · §신선명\*\*\*

\*한국지질자원연구원 자원활용연구본부, \*\*과학기술연합대학원대학교 자원순환공학

### A Study on the Recovery of Lithium from Secondary Resources of Ceramic Glass Containing Li-Al-Si by Ca-based Salt Roasting and Water Leaching Process

Sung-Ho Joo\*, Dong Ju Shin\*, Dongseok Lee\*\*\* and §Shun Myung Shin\*\*\*

\*Resources Recycling Research Center, Resources Utilization Research Division, Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources (KIGAM), 124 Gwahak-ro, Yuseong-gu, Daejeon 34132, Republic of Korea

\*\*Resource Recycling, University of Science Technology (UST), 217 Gajeong-ro, Yuseong-gu, Daejeon 34113, Republic of Korea

#### 요 약

Li-Al-Si를 함유한 유리세라믹 순환자원은 인덕션, 방화유리, 비전냄비 등 리튬의 전체 소비량 중 14%로 리튬이온전지 다음으로 많이 쓰인다. 따라서 리튬의 수요가 폭발하고 있는 현재 새로운 리튬 자원을 찾아야 하고 이로부터 리튬의 회수 연구가 필요하다. 본 연구는 이러한 맥락하에 Li를 함유한 새로운 순환자원인 Li-Al-Si 유리세라믹으로부터 리튬을 회수하기 위한 연구를 수행하였다. 본 연구에서는 1.5% Li, 9.4% Al, 28.9% Si를 함유한 Li-Al-Si 유리세라믹 중 방화유리를 원료물질로 사용하였다. 방화유리로부터 리튬을 회수하기 위한 공정은 크게 칼슘 염을 투입한 건식 배소 공정과 수침출 공정으로 나뉜다. 325 mesh 이하로 분쇄된 방화유리 시료를 열처리 전과 열처리 후 칼슘 염을 투입하여 침출 실험을 비교 진행하였고 칼슘 염과 Li-Al-Si 유리세라믹의 투입비율에 따른 침출율, 칼슘 염 배소 온도에 따른 침출 연구도 비교 수행하였다. 수침출 연구에서는 온도, 시간, 고액비, 그리고 연속 침출횟수에 따라 리튬의 침출율 및 회수율을 비교하였다. 그 결과 Li-Al-Si를 함유한 유리세라믹 방화유리는 열처리를 반드시 수행하여 베타 형태의 스포듀민으로 상변화 시켜야 하며 이로부터 CaCO<sub>3</sub> 염을 Li-Al-Si를 함유한 유리세라믹 방화유리와 6:1의 비율로 투입하여 1000°C이상에서 배소한 후 4회 이상 연속 침출하여 리튬의 회수율을 98% 이상 획득하였고 이때 리튬의 농도는 200mg/L였다.

**주제어** : Li-Al-Si 유리세라믹, 수침출, CaCO<sub>3</sub>, 리튬, 배소

#### Abstract

The glass ceramic secondary resource containing Li-Al-Si is used in inductor, fireproof glass, and transparent cookware and accounts for 14% of the total consumption of Li, which is the second most widely used after Li-ion batteries. Therefore, new Li resources should be explored when the demand for Li is exploding, and extensive research on Li recovery is needed. Herein, we recovered Li from fireproof Li-Al-Si glass ceramic, which is a new secondary resource containing Li. The fireproof glass among all Li-Al-Si glass ceramics was used as raw material that contained 1.5% Li, 9.4% Al, and 28.9% Si. The process for recovering

· Received : December 16, 2022 · Revised : January 6, 2023 · Accepted : January 17, 2023

§ Corresponding Author : Shun Myung Shin (E-mail : shin1016@kigam.re.kr)

Resources Recycling Research Center, Resources Utilization Division, Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources, 124 Gwahank-ro, Yuseong-gu, Daejeon 34132, 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.

Li from the fireproof glass was divided into two parts: (1) calcium salt roasting and (2) water leaching. In calcium salt roasting, a sample of fireproof glass was crushed and ground below 325 mesh. The leaching efficiency was compared based on the presence or absence of heat treatment of the fireproof glass. Moreover, the leaching rates based on the input ratios of calcium salt, Li-Al-Si glass, and ceramics and the leaching process based on calcium salt roasting temperatures were compared. In water leaching, the leaching and recovery rates of Li based on different temperatures, times, solid-liquid ratios, and number of continuous leaching stages were compared. The results revealed that fireproof glass ceramics containing Li-Al-Si should be heat treated to change phase to beta-type spodumene.  $\text{CaCO}_3$  salt should be added at a ratio of 6:1 with glass ceramics containing Li-Al-Si, and then leached 4 times or more to achieve a recovery efficiency of Li over 98% from a solution containing 200 mg/L of Li.

**Key words :** Lithium, Li-Al-Si glass and ceramic, water leaching,  $\text{CaCO}_3$ , roasting

## 1. 서 론

리튬은 주기율표 1족에 속하는 원자번호 3번의 알칼리 금속으로 지각에 0.006% 함유되어 있으며 대부분 해수 등에 분포하여 자원량은 많은편에 속하지만 대부분 해수 내 극미량 존재한다<sup>1)</sup>. 최근 리튬은 에너지 저장 금속광물로서 리튬이온전지의 원료로 사용되고 있으며 더욱이 전기 자동차의 수요증가로 인하여 2020년 7,000천톤에서 2021년 100,000천톤으로 증가하여 리튬이 수요량이 폭발적으로 증가하고 있다. 따라서 리튬자원을 확보하기 위해 국가별, 기업별로 많은 노력을 기울이고 있다<sup>2)</sup>. 리튬은 대표적으로 염호와 광물자원에 매장되어 있다. 리튬을 함유한 광물로부터 리튬의 제련은 열처리 후 배소, 침출, 침전공정 등을 통해 회수하고 있다. 대표적인 리튬의 광물자원은 스포듀민으로 선광을 거쳐 스포듀민 내  $\text{Li}_2\text{O}$ 를 약 2wt.%에서 6-7 wt.%로 품위를 향상시킨다. 품위가 향상된 스포듀민은 일반적으로 열처리공정을 거치게 되는데 그 이유는 광석 내 스포듀민은 알파스포듀민으로 결정구조가 monoclinic pyroxene 계열의 광물로 침출이 용이하지 않기 때문이다. 따라서 약 1100°C 이상의 온도에서 열처리 공정을 통해 결정구조를 tetragonal를 가진 베타 스포듀민으로 상변화 시켜준다. 이때 부피가 증가함으로써 분자간의 격자거리가 넓어지게 되어 베타스포듀민이 알파스포듀민보다 침출에 용이하다. 따라서 반드시 베타 스포듀민으로 상변화 시켜야한다. 그 후 베타스포듀민을 황산화법, 염배소 등의 공정을 거쳐 수침출 및 산침출하며 침출 용액으로부터 정제 또는 침전 공정을 거쳐  $\text{LiOH}$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  등의 Li를 함유한 염을 제조한다<sup>3-8)</sup>.

염호로부터 리튬의 회수는 다양한 불순물인 Mg, Ca,

Na등이 함유된 용액으로부터 자연증발 건조시켜 농축시킨 후 리튬을 회수한다. 그 공정은 자연증발을 통해 용액 내 리튬을 최대 약 6wt.%까지 농축시키는데, 증발공정동안 불순물들인 K, Na, Mg, Ca등 이 용해도에 의해 우선적으로 침전됨으로써 불순물을 제어하고 불순물이 제어된 염호에 CaO와  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  등을 첨가하여 최대 불순물인 Mg과 Ca을 제거한다. 그 후  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 를 첨가하여 Li을  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  형태의 염으로 회수한다<sup>9-13)</sup>. 이렇듯 상용화 공정에서는 염호 및 광물로부터 리튬을 회수하는 공정등이 많이 소개가 되었다. 반면 도시광산으로부터 리튬을 회수하고 있는 가장 대표적인 리튬자원은 리튬이온전지이다. 리튬이온전지로부터 리튬의 회수는 니켈, 코발트, 망간 등의 자원을 습식제련으로 회수한 후 최종적으로 남은 용액 내 리튬을 농축 및 침전시켜  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  및  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ 의 형태로 회수한다<sup>14-16)</sup>. 하지만 앞서 설명하였듯이 전기자동차의 수요증가로 인해 리튬의 수요 또한 폭발하고 있는 실정에 새로운 리튬자원을 찾아야 하며 이것은 Li-Al-Si를 함유한 유리세라믹 도시광산이 필수이다. 특히 리튬 알루미늄 실리케이트 유리세라믹은 전체 리튬 소비 중 약 14%를 차지하고 있으며 이는 배터리 시장 71%와 비교하였을 때 그 다음으로 가장 많은 산업분야이고 LAS 유리세라믹 시장 역시 계속 증가하고 있는 추세이다. LAS 유리세라믹으로부터 리튬의 회수에 대한 관심이 높아지고 있으며 따라서 이로부터 리튬을 회수하는 연구가 최근에 소개되었다<sup>17-19)</sup>. 본 연구에서는 새로운 리튬의 순환자원인 LAS로부터 친환경적이고 효율적인 리튬의 침출 및 회수 가능성에 대해서 연구하였다.

**Table 1.** Composition of valuable metals on LAS (unit: wt.% by ICP)

Element	Li	Al	Si	Zr	Ti	Zn
LAS	1.55	9.4	28.9	1.2	1.36	1.33

**2. 실험방법**

**2.1. 시료 및 시약**

본 연구에서 사용한 시료는 Li-Al-Si가 함유된 방화유리로써 ICP-AES(Inductively coupled plasma Atomic Emission Spectroscopy)분석을 통해 화학적 성분을 Table 1에 나타내었다. 배소에 사용한 첨가제인 CaCO<sub>3</sub>(Junsei Chemicals, Japan)는 시약급을 사용하였다.

**2.2. 실험방법**

Li-Al-Si(LAS)가 함유된 2차 자원인 방화유리 원료를 325mesh 이하까지 파-분쇄하여 침출원료인 LAS 분말을 획득하였다. 침출실험은 CaCO<sub>3</sub>를 투입하여 염배소 공정 후 획득한 분말을 대상으로 수행하였는데 침출실험 전 LAS의 열처리 유무에 따라 침출을 비교실험을 수행하였다. 즉 실험 절차는 LAS의 1000°C 열처리 유무 이후 CaCO<sub>3</sub>를 투입한 염배소, 수침출 공정으로 이뤄졌다.

염배소 공정은 CaCO<sub>3</sub>와 LAS와 혼합비율(CaCO<sub>3</sub>/LAS) 0.5 wt.%-10 wt.%에서 온도 800°C-1000°C, air 분위기 하에서 12시간 동안 수행되었다. 연속 침출공정은 염배소된 LAS 분말을 사용하여 수침출 실험을 진행하였으며 침출 후 발생한 침출잔사를 다시 수침출 하였다. 이러한 방법으로 다회 연속 침출하였다. 침출공정에서 리튬의 침출율을 높이기위해 반응온도 25°C-100°C 광액비는 10%, 15%, 20%의 비율에서 수행하였다. 본 연구에서 리튬의 침출율을 식 (1)과 같이 구하였다.

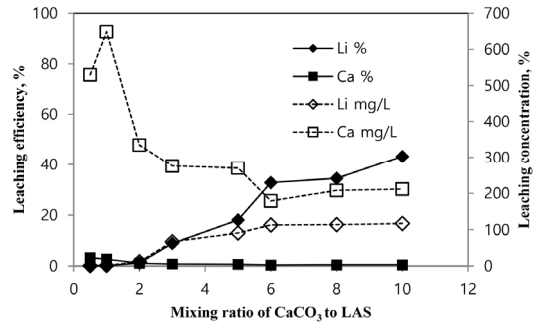
$$\text{침출율, \%} = \frac{\text{침출용액 내 유가금속 침출량}}{\text{침출용액 내 유가금속 침출량} + \text{잔사내 유가금속 함량}} \times 100 \quad (1)$$

**3. 실험결과 및 고찰**

**3.1. LAS 원시료에(열처리전) CaCO<sub>3</sub>를 투입한**

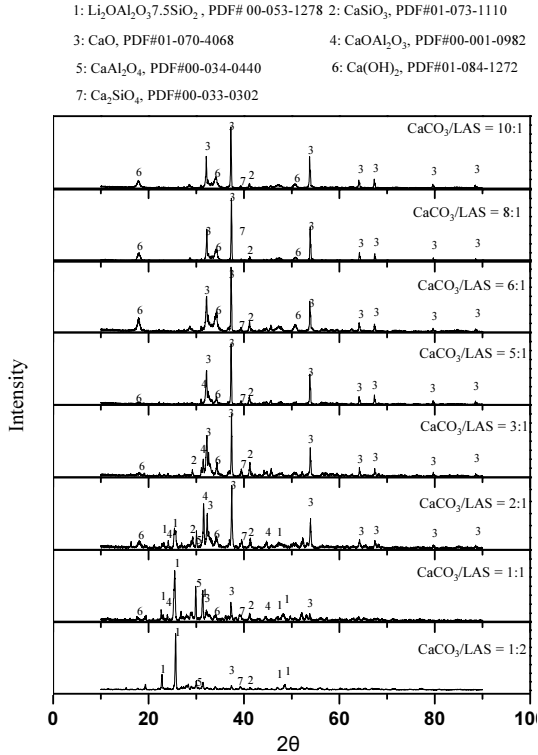
**염 배소 후 수침출 결과**

CaCO<sub>3</sub> 대 LAS의 질량혼합비율 0.5, 1, 2, 3, 5, 6, 8, 10



**Fig. 1.** Leaching efficiency as a function of salt roasting condition for ratio of mixture of CaCO<sub>3</sub>/LAS from without heat treatment of LAS sample.

으로 혼합 후 염배소를 12hr 동안 1000°C조건하에서 수행하였다. 그 후 100°C의 온도 하에서 증류수를 이용하여 고액비 1:10의 조건하에서 수침출 실험을 수행하였다. 그 결과를 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1에서 확인할 수 있듯이 리튬은 CaCO<sub>3</sub>/LAS 질량혼합비율 0.5에서 0.045%, 1에서 0.11%, 2에서 1.18%, 3에서 8.9%, 5에서 18.1%, 6에서 26.3%, 8에서 34.5%, 10에서 43.3%가 침출되어 리튬의 침출은 CaCO<sub>3</sub>의 투입량이 증가함에 따라 증가한 것을 볼 수 있다. Fig. 2와 Fig. 3에 염배소 후 상변화와 그리고 수 침출 후 획득한 잔사의 XRD 분석결과를 나타내었다. Fig. 2에서 볼 수 있듯이 혼합비율 0.5에서는 Li<sub>2</sub>OAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·7.5SiO<sub>2</sub>가 주 피크로 분석된 것을 볼 수 있다. 그리고 Fig. 3에서 수 침출 후 잔사를 살펴보면 이 역시 주 피크는 LiAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>로 분석된 것을 볼 수 있다. 즉 시료 내 Li를 함유한 Si계열의 화학물질이 잔존하고 있어 리튬의 침출율이 가장 낮은 것이다. 염배소 시 CaCO<sub>3</sub>의 투입량이 증가할수록 Fig. 2에서 볼 수 있듯이 Li<sub>2</sub>OAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·7.5SiO<sub>2</sub> 피크의 세기가 감소한 것을 볼 수 있으며 질량혼합비율 CaCO<sub>3</sub>/LAS = 3이상에서는 Li<sub>2</sub>OAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·7.5SiO<sub>2</sub> 피크를 찾아볼 수 없었다. 이는 투입한 CaCO<sub>3</sub>가 1000°C 반응에서 CaO로 상변화 후 LAS의 주피크인 Li<sub>2</sub>OAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·7.5SiO<sub>2</sub>를 상변화 시켰기 때문이다. 따라서 Li의 침출율이 증가한 것이다. 이와는 대조적으로 Ca의 침출율은 상당히 낮은데 이 역시 과잉 공급된 CaCO<sub>3</sub>로 인해 염배소 후 상변화한 잉여의 CaO가 침출반

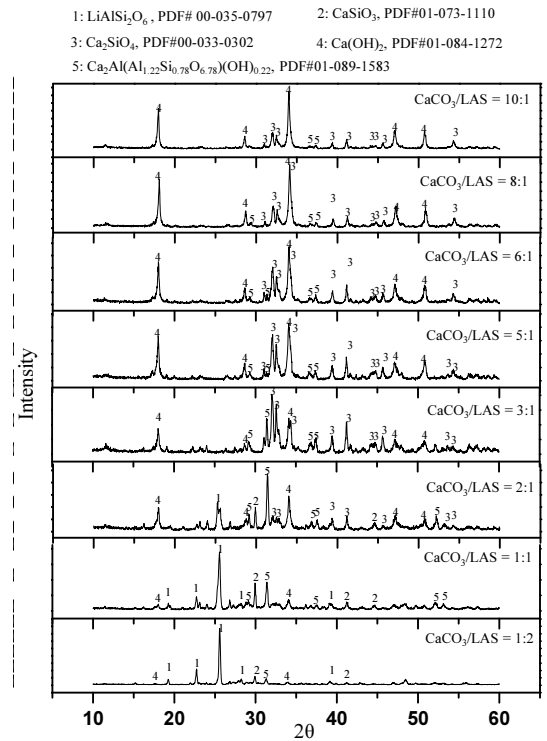


**Fig. 2.** XRD pattern of leaching sample as a function of mixing ratio of  $\text{CaCO}_3$  and LAS (1000°C, 12hr, in air).

응에서 물로 반응하여 용해도가 매우 낮은  $\text{Ca(OH)}_2$  또는 대기중의  $\text{CO}_2$ 와 반응하여  $\text{CaCO}_3$ 가 되었기 때문이다. 또한 배소 후 난용성 물질인  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CaSiO}_3$  물질로 상변화하였기 때문이다.

### 3.2. 열처리된 LAS 시료에 $\text{CaCO}_3$ 를 투입한 온도별 염 배소 후 수 침출 결과

Table 2에 1000°C에서 3시간 열처리한 LAS를 800°C, 900°C, 1000°C에서  $\text{CaCO}_3$ 를 이용하여 12시간 염배소 한 후 100°C에서 수침출 한 결과를 나타내었다. 800°C에서 실험을 수행한 이유는  $\text{CaCO}_3$ 가  $\text{CaO}$ 로 분해되는 온도가 약 850°C이기 때문이다. Table 2에서 볼 수 있듯이 리튬은 약 13.5mg/L, 12.5mg/L로 침출이 거의 일어나지 않았다. 따라서 이후 열처리는 1000°C 이상의 온도에서 염배소 실험을 수행하였다.



**Fig. 3.** XRD pattern of residue of water leaching as a function of mixing ratio of  $\text{CaCO}_3$  and LAS (1000°C, 12hr, air).

**Table 2.** Leaching efficiency at different temperature of salt roasting of mixture of  $\text{CaCO}_3/\text{LAS} = 6$

Salt roasting temperature, °C	Concentration of Li, mg/L	Leaching efficiency of Li, %
800	13.5	3.56
900	12.5	3.56
1000	242	71

### 3.3. 열처리된 LAS 시료에 $\text{CaCO}_3$ 를 투입한 염 배소 후 수 침출 결과

LAS를 열처리 한 후에  $\text{CaCO}_3$ 와 LAS의 질량혼합비율을 1, 3, 6 으로 혼합 후 염배소를 12시간 동안 1000°C 조건하에서 수행하였다. 그 후 100°C의 온도 하에서 증류수를 이용하여 고액비 1:10의 조건하에서 수침출 실험을 수행하였다. 아래 식에 LAS와  $\text{CaO}$ 의 예상되는 열처리 반응식을 나타내었다.

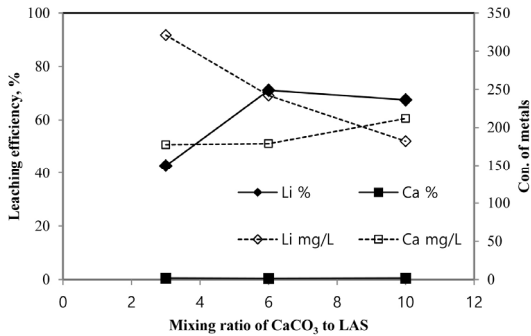
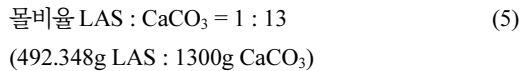
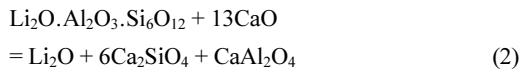


Fig. 4. Leaching efficiency as a function of salt roasting condition for ratio of mixture of CaCO<sub>3</sub>/LAS from heat treatment of LAS sample.



즉, CaCO<sub>3</sub>/LAS의 몰비율 13:1은 질량비율로 환산해 보면 2.64:1이다. 침출실험을 CaCO<sub>3</sub>/LAS 질량혼합비율 3:1, 6:1, 10:1로 1000°C에서 염배소 한 후 수침출을 100°C에서 고액비 1:10, 250PRM에서 수행하였다. 그 결과를 Fig. 4에 침출율을 그리고 Fig. 5 XRD 분석결과를 나타내었다. Fig. 4에서 볼 수 있듯이 배합비율 3에서는 Li이 약 321mg/L 침출되었고 침출율은 42.8%였다. 그리고 Ca이 약 277mg/L 침출되었다. 배합비율 6에서는 232mg/L Li이 침출되었고 침출율은 71% 였으며 Ca이 약 285mg/L 침출되었다. 배합비율 10에서는 리튬이 182.3mg/L 침출되었고 침출율은 67.5% 였으며 Ca이 약 312mg/L 침출되었다. 이는 열처리를 하지 않은 LAS 시료의 염배소 실험과 비교하였을 시 리튬의 침출율이 상당히 증가한 것으로 특히 질량비 3의 경우 113mg/L Li에서 242mg/L Li로 리튬의 침출양이 약 2배 이상 증가하였음을 알 수 있다.

Fig. 2의 열처리를 하지 않은 LAS의 염배소 XRD 분석결과와 비교하였을 시 Fig. 2의 질량혼합비율 CaCO<sub>3</sub>/LAS

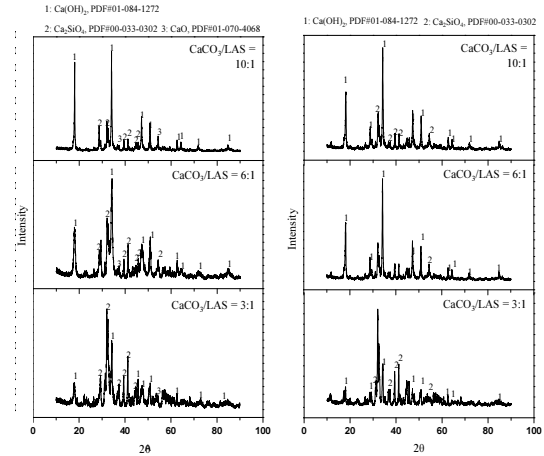


Fig. 5. XRD pattern of salt roasting sample (left) and leaching residue (right) as a function of mixing ratio of CaCO<sub>3</sub>/LAS from heat treatment LAS at 1000 °C.

=3, 6, 10에서 주 피크가 CaO, Ca(OH)<sub>2</sub>, Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> 인 것을 확인할 수 있다. 이와 유사하게 열처리를 수행한 LAS의 질량혼합비율 CaCO<sub>3</sub>/LAS=3, 6, 10의 염배소에서도 (Fig. 5) 유사하게 CaO, Ca(OH)<sub>2</sub>, Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> 관찰되었다. 즉 LAS의 열처리 유무에 따른 염배소 후 차이점은 크게 보이지 않는다. 하지만 침출 잔사를 살펴보면 Fig. 3의 CaCO<sub>3</sub>/LAS =3, 6, 10에서 Ca<sub>2</sub>Al(Al<sub>11</sub>.22Si<sub>10</sub>.78O<sub>6</sub>.78)(OH)<sub>0.22</sub>가 관측된 반면 Fig. 5(우)에서는 관측되지 않았다. 즉 이는 열처리를 하지 않은 LAS를 염배소 시켰을 시 CaO가 식 (1) 반응으로 LAS를 완전히 분해하지 못하고 진행되고 있는 반응이기 때문에 Li의 침출율이 낮은 것으로 판단하였다. 이와는 대조적으로 열처리를 한 LAS를 염배소를 시키면 CaO가 식 (1)과 같이 LAS를 분해하여 Li을 Li<sub>2</sub>O로 보다 많이 상변화 시켜 리튬의 침출율이 높은 것이라 판단하였다.

본 연구에서 LAS의 열처리 유·무에 따라 침출율이 차이가 나는 이유는 LAS가 1000°C 열처리되었을 시 육방정계에서 정방정계로 상변화되면서 부피가 4배 증가하였기 때문이라 판단하였다<sup>17-19</sup>.

CaCO<sub>3</sub>/LAS 혼합비율 3, 6, 10의 조건에서 100°C하에서 4회 연속 수침출 실험을 수행하였다. 그 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 모든 조건에서 침출실험 후 pH는 pH11.4~pH 11.8로 관찰되었다. Fig. 6에서 볼 수 있듯이 CaCO<sub>3</sub>/

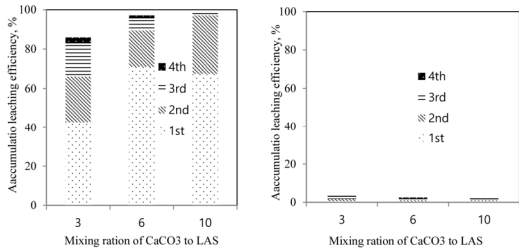


Fig. 6. Accumulation leaching efficiency as a function of salt roasting condition for ratio of mixture of  $\text{CaCO}_3/\text{LAS}$  from heat treatment of LAS sample.

LAS 배합비율에 관계없이 초기 1회에 Li의 침출율이 가장 높은 것을 볼 수 있으며 연속 침출공정이 증가될수록 각 침출단에서 침출율은 감소하는 것을 볼 수 있다. 초기 Li의 침출율이 가장 높은  $\text{CaCO}_3/\text{LAS}$  배합비율 6이 최적의 공정이라 판단하였다. 이를 4회 연속 수침출 시키면 약 97.1%까지 리튬을 침출 시킬 수 있었고 반면 Ca은 2.5%만 침출됨을 알 수 있었다.

### 3.4. 열처리한 LAS 1000°C 염배소 후 온도에 따른 수침출 결과

열처리한 LAS를  $\text{CaCO}_3$ 로 혼합비율 6에서 염배소를 1000°C에서 수행한 후 온도에 따른 실험을 수행하였다. 실험은 25°C, 50°C, 70°C, 100°C에서 수행하였고 교반속도는 200RPM, 고액비 1:10의 조건에서 12hr 동안 수행하였다. 그 결과를 Fig. 7에 나타내었다. Fig. 7에서 볼 수 있듯이 Li의 침출율은 온도가 증가함에 따라 증가하였고 100°C의 조건하에서 272mg/L가 침출되었다. 반면 Ca의 경우는 온도가 증가함에 따라 감소하는 경향을 볼 수 있는데 이는  $\text{CaO}$ 가  $\text{H}_2\text{O}$ 와 반응하면서  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 가 된 것이고  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 는 온도가 증가함에 따라 용해도가 감소하기 때문에 Ca의 침출율이 감소한 것이라 판단하였다<sup>20)</sup>. 결론적으로 LAS를  $\text{CaCO}_3$ 로 염배소하여 수 침출 할 경우 최고 온도인 100°C가 가장 적당하였다.

### 3.5. 열처리한 LAS 1000°C 염배소 후 시간에 따른 수침출 결과

열처리한 LAS를  $\text{CaCO}_3$ 로 혼합비율 6에서 염배소를 1000°C에서 수행한 후 100°C 조건하에서 12시간 동안 시간에 따른 Li의 침출저동을 살펴보았다. Fig. 8에서 알 수 있듯이 Li은 420분 후 70% 정도까지 침출되었으며 Ca은

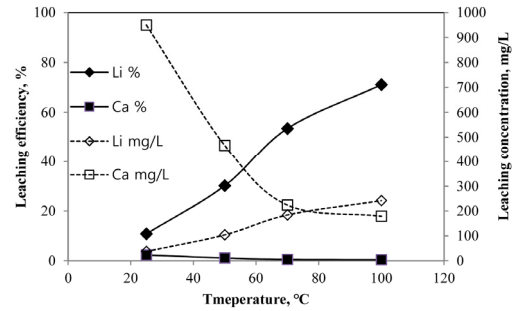


Fig. 7. Leaching efficiency as a function of temperature using 6 of mixture of  $\text{CaCO}_3/\text{LAS}$  of salt roasting from heat treatment of LAS sample.

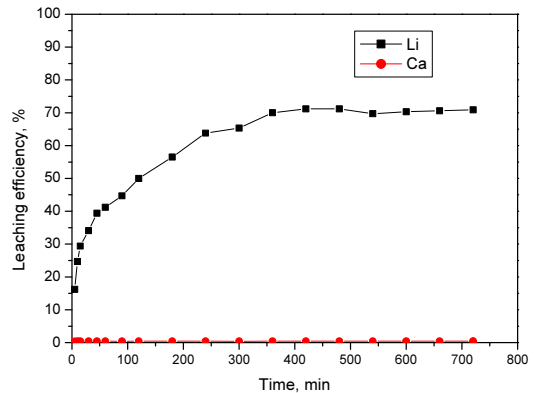


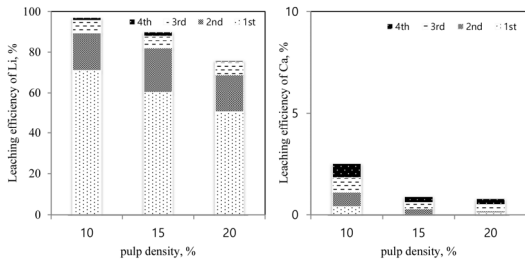
Fig. 8. Leaching efficiency as function of time at temperature of 100°C.

거의 침출되지 않았다. 그러므로 침출시간은 약 7시간이 적당하였다.

### 3.6. 열처리한 LAS 1000°C 염배소 후 고액비에 따른 다단 침출 결과

Fig. 9에  $\text{CaCO}_3/\text{LAS}$  질량혼합비율 6에서 고액비에 따른 리튬과 칼슘의 침출률 및 침출량을 나타내었다.

고액비 1:10의 비율에서는 Li은 1회차에 약 71.1% 침출되었고 2회차에서 18.4%, 3회 침출에서 6.1%, 4회 침출에서 1.5%로 총 97.1% 침출되었다. 이때 Li의 각 회차별 침출 누적 농도는 약 270mg/L였다. Ca의 경우 모든 침출 회차에서 1% 이하로 침출되었으며 총 침출된 Ca은 약 100mg/L였다. 고액비 1.5:10의 조건하에서 Li은 1회차에서 약 60.3% 침출되었고 2회차에서 21.8%, 3회 침출에서 5.7%, 4회 침출에서 2.2%로 총 90%의 Li이 침출되어 리



**Fig. 9.** Accumulation leaching efficiency as a function of pulp density(%) for ratio of 6 mixture of salt roasting of  $\text{CaCO}_3$ /LAS from heat treatment of LAS sample.

튬의 누적 침출량은 약 325mg/L였다. Ca의 경우 모든 침출 회차에서 0.3% 이하로 침출되었으며 총 침출된 Ca은 680mg/L였다. 고액비 2:10의 조건하에서 Li은 1회차에서 약 50.7% 침출되었고 2회에서 18.3%, 3회 침출에서 6.1%, 4회 침출에서 0.7%로 총 75.8%의 Li이 침출되었고 침출된 농도는 약 375mg/L였다. Ca의 경우 모든 침출 회차에서 0.3% 이하로 침출되었으며 총 침출된 Ca의 농도는 620mg/L였다. 고액비에 따른 침출결과 리튬의 침출율은 고액비의 증가에 따라 감소하였지만 Li의 농도는 증가한 것을 볼 수 있다. 이러한 실험결과를 근간으로 리튬의 침출율이 90% 이상이며 리튬을 325mg/L Li까지 농축할 수 있는 고액비 1:1.5의 조건이 가장 적합하다고 판단하였다.

#### 4. 결 론

LAS로부터 Li의 회수율을 높이기 위해선 반드시 LAS를 1000°C이상에서 열처리를 수행하여야 한다. 열처리 공정을 통해 LAS가 베타 스포두민의 형태로 상변화되어 침출에 용이하기 때문이다. 상변화된 베타 형태의 스포두민의 구조를 가진 LAS를  $\text{CaCO}_3$ 를 투입하여 온도별 배소 실험을 수행한 결과 1000°C 이상의 배소조건에서 리튬의 침출율이 상당히 증가한 것을 볼 수 있었다. 이는  $\text{CaCO}_3$ 가 CaO로 바뀌고 CaO가 LAS 내 Li을  $\text{Li}_2\text{O}$ 로 상변화 시키는데 가장 적절한 온도라고 판단된다. 이 후 수침출 공정에서 리튬의 회수율을 높이기 위해 연속 침출을 수행해 본 결과 고/액비 1/10, 반응온도 100°C의 조건하에서 4회 연속 수침출하여 리튬이 97% 이상 선택적으로 침출되었고 이때 Ca은 2.5%로 침출억제가 가능하였다. 또한 고액비별 연구를 통해 리튬을 350mg/L까지(침출율 90%) 농

축시킬 수 있었다. 본 연구를 통해 LAS로부터 친환경적으로 Li을 선택적으로 분리하는 새로운 방법을 제시할 수 있었으며 향후 회수된 리튬을 농축시키기 위한 연구를 추가적으로 진행할 계획이다.

#### 감사의 글

이 연구는 2022년도 산업통상자원부 및 산업기술평가관리원(KEIT) 연구비 지원에 의한 연구임(“20003877”)

#### References

- Kim, D.-W., Park, J.R., Ahn, N.-K. et al., 2019 : A review on the recovery of the lithium carbonate powders from lithium containing substances, *J. of Korean Crystal Growth and Crystal Technology*, 29(3), pp.91-106.
- U.S. Geological Survey, Mineral commodity summaries 2019. [https://enrnews.com/media/briefs/usgs-mineral-commodity-summary-2019\\_2963.pdf](https://enrnews.com/media/briefs/usgs-mineral-commodity-summary-2019_2963.pdf), Jan 25, 2023.
- Galaxy Resources Limited, Jiangsu lithium carbonate plant. [http://www.galaxyresources.com.au/project\\_jiangsu.shtml](http://www.galaxyresources.com.au/project_jiangsu.shtml), September 20, 2022.
- Galaxy Resources Limited, Promising lithium carbonate preliminary results 2008. <http://www.galaxyresources.com.au/documents/GXY03LithiumCarbonateTestworkResults.pdf>, September 20, 2022.
- Laferriere, A., Dessureault, Y., Live, P., et al., Preliminary economic assessment of the Whabouchi lithium deposit and hydromet plant. <http://www.nemaskalithium.com/documents/files/43-101/2012-014-nemaska-ni-43-101-rev-final-feb.pdf>, September 20, 2022
- Medina, L.F., El-Naggar, M.M.A.A., 1984 : An alternative method for the recovery of lithium from spodumene, *Metallurgical Transactions B*, 15(4), pp.725-726.
- Chen, Y., Tian, Q., Chen, B., et al., 2011 : Preparation of lithium carbonate from spodumene by a sodium carbonate autoclave process, *Hydrometallurgy*, 109, pp.43-45.
- Rosales, G.D., Ruiz, M.C., Rodriguez, M.H., et al., 2014 : Novel process for the extraction of lithium from b-spodumene by leaching with HF, *Hydrometallurgy*, 147, pp.1-6.
- Chon, U., Han, G., Kim, K., et al., 2010 : Current Status of Lithium Resources, *J. of Korean Inst. of Resources Recycling*, 19(3), pp.3-8.
- Meng, F., McNeice, J., Zadeh, S.S., et al., 2021: Review of Lithium Production and Recovery from Minerals, Brines, and Lithium-Ion Batteries, *Mineral Processing and Ex-*

- tractive Metallurgy Review, 42(2), pp.123-141.
11. Wilkomirsky, I., 1999, US, 5993759.
  12. Boryta, D.A., Kullberg, T.F., Thurston A.M., 2011, US, 8057764.
  13. Atashi, H., Sarkari, M., Zeinali, M., et al., 2010 : Recovery of magnesium chloride from resulting potash unit concentrate case study: Iran Great Desert brine, Australian Journal of Basic and Applied Sciences, 4(10), pp.4766-4471.
  14. Nguyen, V.T., Lee, J.C., Kim, B.S., et al., 2015 : The Separation and Recovery of Nickel and Lithium from the Sulfate Leach Liquor of Spent Lithium Ion Batteries using PC-88A, Korean Chemical Engineering Research, 53(2), pp.137-144.
  15. Zhang, P., Yokoyama, T., Itabashi, O., et al., 1998 : Hydrometallurgical process for recovery of metal values from spent lithium-ion secondary batteries, Hydrometallurgy, 47, pp.259-271.
  16. Granata, G., Moscardini, E., Pagnanelli, F., et al., 2012 : Product recovery from Li-ion battery waste coming from an industrial pre-treatment plant: lab scale tests and process simulations. Journal of Power sources, 206, pp.393-401.
  17. Lee, D.S., Joo, S.-H., Shin, D.J., et al., 2021: Evaluation of leaching characteristic and kinetic study of lithium from lithium aluminum silicate glass-ceramics by NaOH, Journal of environmental sciences, 97, pp., 98-110.
  18. Lee, D.S., Joo, S.-H., Shin, D.J., et al., 2022 : Enhancement of leaching efficiency for Li by phase transformation from lithium aluminum silicate (LAS) glass-ceramics, Hydrometallurgy, 208, pp.105781
  19. Lee, D.S., Joo, S.-H., Shin, D.J., et al., 2022 : Recovery of Li from lithium aluminum silicate (LAS) glass-ceramics after heat treatment at 1000 °C and Ca salt-assisted water leaching in two stages before and after calcination at 600 °C, Hydrometallurgy, 211, pp.105876.
  20. Wikipedia, Calcium hydroxide. [https://en.wikipedia.org/wiki/Calcium\\_hydroxide](https://en.wikipedia.org/wiki/Calcium_hydroxide), January 06, 2023.

---

### 주 성 호

- 과학기술연합대학원대학교 자원순환공학과 박사
  - 현재 한국지질자원연구원 광물자원연구본부 선임연구원
- 

---

### 신 동 주

- 연세대학교 신소재공학과 박사
  - 현재 한국지질자원연구원 광물자원연구본부 선임연구원
- 

---

### 이 동 석

- 현재 과학기술연합대학원대학교 자원순환공학과 박사과정
- 

---

### 신 선 명

- 일본 동북대학교 응용화학공학부 박사
  - 현재 한국지질자원연구원 광물자원연구본부 책임연구원, 과학기술연합대학원대학교 자원순환공학과 교수
  - 당 학회지 제20권 6호 참조
-