



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

공학석사학위논문

건식 열반응을 통한 황산리튬으로부터
탄산리튬 회수에 관한 연구

2020년 2월

부경대학교 대학원

금속공학과

최동현

공학석사학위논문

건식 열반응을 통한 황산리튬으로부터
탄산리튬 회수에 관한 연구

지도교수 왕 제 필

이 논문을 공학석사 학위논문으로 제출함.

2020년 2월

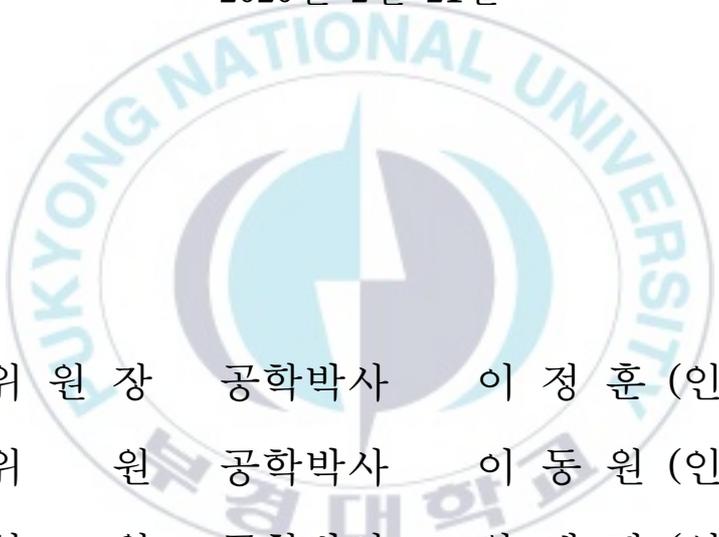
부경대학교 대학원

금속공학과

최동현

최동현의 공학석사 학위논문을 인준함

2020년 2월 21일



위 원 장 공학박사 이 정 훈 (인)
위 원 공학박사 이 동 원 (인)
위 원 공학박사 왕 제 필 (인)

목 차

Abstract	iv
I. 서론	1
1.1 연구배경	1
II. 이론적 배경	3
2.1 Lithium의 개요	3
2.1.1 Lithium의 정의	3
2.1.2 Lithium의 용도	4
2.1.3 Lithium의 매장 현황	7
2.1.4 Lithium의 생산 현황	11
2.1.5 Lithium의 처리 및 용도	14
2.2 리튬 광석의 제련법	16
2.2.1 황산법을 통한 리튬화합물제조	17
2.2.2 석회법을 통한 리튬화합물 제조	18
2.2.3 점토형 리튬 원료로부터 리튬화합물 제조	19
2.2.4 염수로부터 리튬화합물 제조	20
2.3 리튬 농축을 통한 리튬 화합물 제조	24
2.3.1 진공증발법	24

2.3.2 용매 추출법	25
2.3.3 전기 투석법	25
2.4 Carbonation을 통한 탄산리튬(Li ₂ CO ₃) 제조의 필요성	26
III. 실험방법 및 결과	29
3.1 실험 재료 및 장비	29
3.1.1 원시료	29
3.1.2 실험 장비	31
3.2 실험 방법	33
3.2.1 실험의 목적	33
3.2.2 열역학적 메커니즘 분석	34
3.2.3 TGA 열중량 분석	37
3.2.4 Carbonation	41
3.2.5 수침출 및 여과	42
IV. 실험 결과 및 고찰	43
4.1 Carbonation	43
4.1.1 Carbonation 온도 조건에 따른 상변화	43
4.1.2 Carbonation 첨가제 비율 조건에 따른 상변화	45
4.1.3 Carbonation 반응 시간 조건에 따른 상변화	47

4.1.4 증류수 비율 조건에 따른 수침출	50
4.1.5 침출 시간 조건에 따른 수침출	52
4.1.6 건조를 통한 탄산리튬(Li ₂ CO ₃) 분말 회수	54
V. 결론	59
VI. 참고문헌	61



Recovery of Lithium Carbonate(Li_2CO_3) from Lithium Sulphate(Li_2SO_4) using Thermal Reaction

Dong-Hyeon Choi

Department of Metallurgical Engineering, The Graduate School, Pukyong National University

Abstract

Lithium is mainly used in a variety of fields, including lithium-ion secondary battery anode active material, raw material for light alloys for aircraft, and fuel used for nuclear fusion power generation.

Regulations to counter global warming and climate change have been increasing recently, and advanced countries are developing electric vehicles to replace internal combustion engine cars, which are responsible for carbon dioxide emissions. Demand for lithium is on the rise as research and development of lithium secondary batteries and lithium secondary batteries for electric vehicles increases, and the impact of lithium on the world as a whole is expected to be huge in the future.

The nation relies on imports for most of the raw materials and rare metals used throughout the industry. South Korea's actual self-sufficiency rate of lithium and scarce metal is less than 12 percent and its deposits and production of lithium and rare metal are very poor. As a result, it is necessary to supply and demand lithium materials on its own since the situation of international metals such as price, production and supply and demand has a huge impact on the domestic industry.

Most of the existing technologies for lithium recovery and lithium manufacturing through recycling in Korea include leaching through acidic solutions such as D2EHPA, PC88A and nitric acid, and leaching through organic acids such as citric acid and oxygen acid, which are separated and recovered mostly through acidic solutions.

As such, the technology to recover lithium using acid or base fluid can cause environmental pollution caused by by-products and wastes generated during the process, such as the cost of disposal of waste. Therefore, it is deemed necessary to develop environmentally friendly recycling or lithium recovery processes that do not use acid and base solutions.

Accordingly, a study was conducted to manufacture lithium carbonate (Li_2CO_3) from the lithium-mixed mineral (Spodumene) through carbonation and to manufacture high purity lithium carbonate (Li_2CO_3) solution and powder through water leaching and decompression filtration using distilled water. If lithium carbonate is developed through simple dry heat reaction and applied to South Korean industries, it will also contribute to localization of lithium materials that depend mostly on imports.

I. 서 론

1.1 연구배경

리튬은 주로 리튬이온 2차 전지 양극 활물질, 항공기용 경합금의 원료, 핵융합 발전에 사용되는 연료 등 다양한 분야에서 많이 사용되는 금속으로 최근 지구 온난화 및 기후변화 등에 대응하기 위한 규제들이 증가하고 있으며, 선진국에서는 이산화탄소 배출의 주범인 내연기관 자동차의 대체를 위해 전기자동차 개발을 진행 중에 있다. 전기자동차 개발을 위해서는 전기자동차용 리튬이차 전지의 개발 및 발전이 필수적으로 이루어져야 한다. 이에 따라 리튬 2차 전지 및 전기자동차용 리튬 2차전지의 연구 및 개발이 증가하면서 리튬에 대한 수요가 증가하고 있는 추세이며, 앞으로 리튬이 세계 전반적으로 미칠 영향이 클 것으로 예상된다. [1-3]

우리나라는 산업전반적으로 사용하는 대부분의 원재료 및 유가 금속의 대부분을 수입에 의존하고 있으며, 국내의 유가금속 및 희소금속의 실질적 자급 율은 12%미만으로 매장량 및 유가금속의 생산이 열약한 실정이다. 이에 따라 국제 금속의 가격, 생산량, 수급 등의 상황은 국내 산업에 미치는 영향이 매우 민감한 상황이기 때문에 자체적으로 리튬 원료를 수급하는 방안이 필요하다. [4-7]

또한 국내 대부분의 유가금속 및 희소금속 관련 산업의 경우 대부분이 배터리와 같은 최종제품을 제조하는 산업에 치중되어 있기 때문에 산업 초기 및 중간 단계의 연구가 부족한 실정이다. 또한 미국, 일본, 독일과 같은 선진국과 달리 재활용에 대한 기술력 및 인식이 아직까지 부족한 실정이기

때문에 재활용 산업의 부진함으로 인한 자원 재사용 효율이 낮은 실정이다.

이에 따라 세계시장에서의 경쟁력 확보 및 국내 산업의 발전을 위해 안정적인 리튬 원료 자원 공급 체계를 구축해야 할 필요성이 증가하고 있으며, 이를 위해 국내에서 배터리, 리튬 스크랩으로부터 리튬 및 망간, 알루미늄, 코발트와 같은 유가금속을 회수하는 재활용 기술, 리튬을 함유하고 있는 레피돌라이트, (Spodumene) 등과 같은 광석 및 해수로부터의 리튬회수 방법에 대한 연구가 진행되어 왔으나 현재 기술수준으로는 국내에서 소비되는 리튬 양을 해소하기에는 턱없이 부족한 상황이다.

이전의 국내 대부분의 재활용을 통한 리튬 회수 및 리튬 제조에 관한 대부분의 기술은 D2EHPA, PC88A, 질산 등과 같은 산 용액을 통한 침출, 구연산, 산소산 등과 같은 유기산을 통한 침출 등 대부분 산 용액을 통한 침출로 리튬을 분리 및 회수하는 연구가 대부분이다. [8-10]

이와 같이 산 또는 염기성의 액체를 사용하여 리튬을 회수하는 기술의 경우 산 및 염기용액을 사용함에 따라 공정 중 발생하는 부산물 및 폐기물에 의한 환경오염이 발생하며 폐기물의 처리에 따른 처리비용 발생과 같은 문제점이 있기 때문에 산 및 염기 용액을 사용하지 않는 친환경 적인 재활용 또는 리튬 회수 공정의 개발이 필요하다고 판단된다. [12-14]

이에 따라 리튬함유 광물인 (Spodumene)으로부터 단순 Carbonation을 통해 탄산리튬(Li_2CO_3)을 제조하고 증류수를 사용한 수 침출 및 감압여과를 통해 불순물과 탄산리튬(Li_2CO_3)을 분리하여 탄산리튬(Li_2CO_3) 용액을 제조하는 연구를 진행하였다. 단순 Carbonation을 통해 리튬을 회수하는 방법을 개발 및 국내 산업에 적용하게 되면 대부분 수입에 의존하고 있는 리튬 소재의 국산화에 기여 할 수 있을 것이라 판단된다.

II. 이론적 배경

2.1 Lithium의 개요

2.1.1 Lithium의 정의

리튬이란 주기율표 제1족에 속하는 알칼리 원소로써 가장 밀도가 낮은 금속으로이며 가장 가벼운 금속성 원소이다. 리튬은 원자번호 3번, 원자량 6.94, 녹는점 180.54℃, 끓는점 1,347℃, 비중 0.534, 강도 0.6, 전기 전도도 11.2로 동종의 금속 원소 중 가장 높은 값을 가진다. 또한 리튬은 -3.043V의 가장 높은 음의 전위를 가지며 2.98A·h/g의 가장 큰 전기화학적 당량을 갖는다. 이에 따라 리튬은 강한 전기화학적 성질을 가지며, 배터리를 구성하는데 가장 중요한 원소이다.

리튬은 존재하는 고체 중 상온상태에서 가장 가벼운 고체로 -260℃에서 고체로 존재하는 수소만 리튬보다 더 가벼운 물질이다. 리튬의 결정형상은 입방정계의 구슬모양을 이루며, 알칼리 금속 중에서 가장 녹는점과 끓는점이 높은 물질이며, 가장 단단하고 전도율과 열전도율은 높은 금속이다. 이는 구리의 18% 정도에 해당한다.

리튬은 알칼리 금속 중 반응성이 가장 낮지만 쉽게 반응하고 열을 발산함과 동시에 다른 원소들과 화합물을 이루는 특징을 가진다. 습도가 높게 되면 순수한 리튬은 수산화 리튬을 형성하며, 건조한 상태에서는 질소와 반응하여 질화 리튬을 형성하는 특징을 보인다.

2.1.2 Lithium의 용도

리튬의 용도는 Fig.2.1 에 나타내었으며, 리튬은 일반적으로 리튬 금속 형태로써의 사용과 리튬 화합물 형태로써의 사용으로 나누어진다. 리튬 금속의 사용은 탄산리튬(Li_2CO_3)에서 직접 추출이 불가능한 리튬 화합물을 생성하는데 사용되며, 특히 수소화 알루미늄 리튬(LiAlH_4), 리튬아미드(LiNH_2)등을 만드는데 사용된다. 리튬은 합금성분으로 사용되는데 마그네슘이나 알루미늄과 같은 금속에 합금재료로 사용되며, 리튬의 역할은 적은 양으로도 항장력, 강도, 탄성력이 좋아지는 역할을 하며 또한 가볍기 때문에 항공 또는 우주 비행에도 많이 사용되는 금속이다. 이외에도 원자로 제어봉, 환원제, 유기화합 성 촉매제, 탈산제 등 많은 용도로 사용된다. [15]

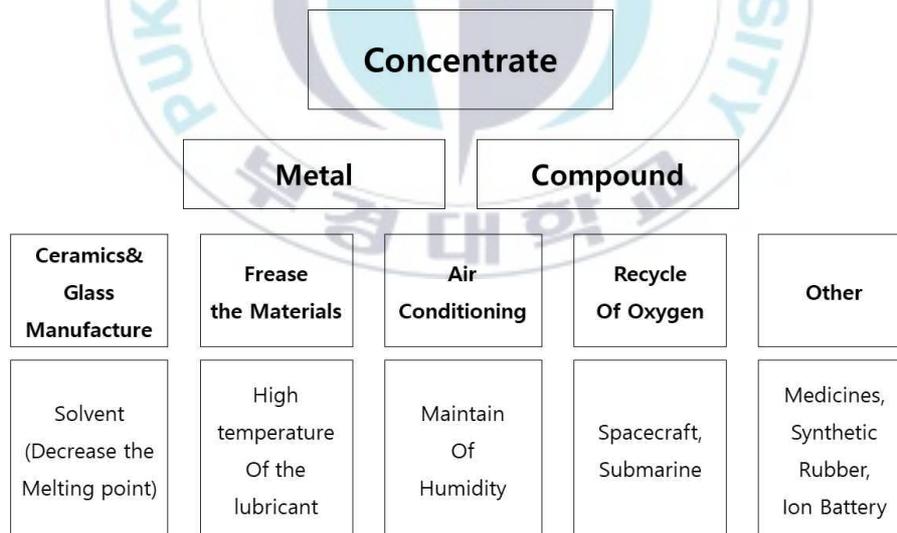


Fig.2.1 Use of Lithium

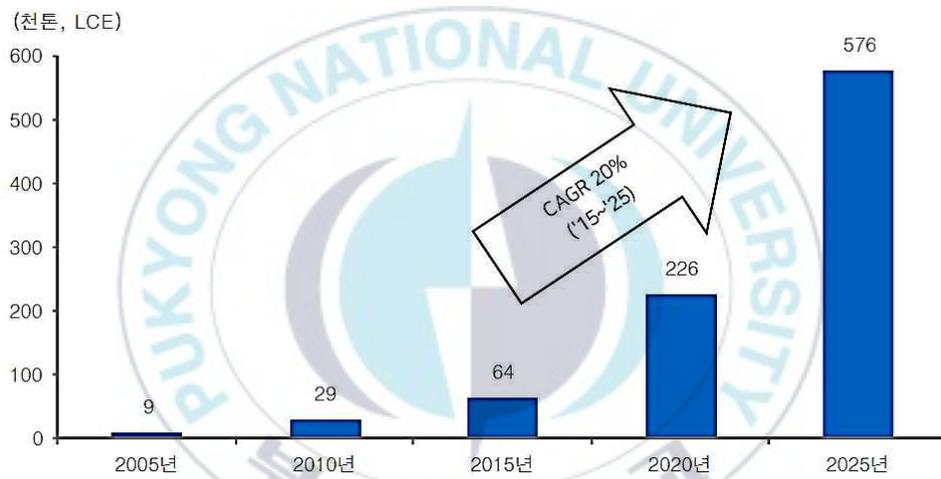
리튬화합물의 용도는 아래의 Table 2.1.에 나타내었다. 리튬화합물 중 가

장 많이 사용되는 탄산리튬(Li₂CO₃, 사용량 중 50%)은 리튬이차전지, 내열 자기, 내열유리 배합제, 알루미늄 정련용, 의약품등에 사용된다. 그 다음 수산화 리튬(사용량 중 20%)의 경우 리튬이차전지, grease, air treatment, 리튬화합물의 원료로 사용된다. 산화리튬(Li₂O, 사용량 중 14%)의 경우 (Spodumene)의 정광으로 리튬을 가공하는 원료로서 판매하며, 염화리튬(LiCl, 사용량 중 5%)은 흡습제, 용접봉, flux 등에 사용되고 있다.

Table 2.1. Use of Lithium Compound

구분(점유율)	용도
탄산리튬 (Li ₂ CO ₃) (50%)	2차 전지, 내열자기, 내열유리 배합제, 알루미늄 정련용, 의약품 등
수산화리튬(LiOH) (20%)	2차 전지, Grease, Air Treatment, 리튬 화합물의 원료 등
산화리튬(Li ₂ O) (14%)	(Spodumene)의 정광으로 리튬을 가공하는 원료로서 판매
부틸리튬(5%)	제습 장치의 흡습제, 전기 용접봉, Flux제, 표백살균제
그 외 6% (Metal, Organolithium)	

최근 리튬은 전기자동차의 수요 및 생산 증가에 따라 리튬의 중요성 및 수요가 증가하게 되었으며, 스마트폰 내 리튬이 사용되는 양이 0.02kg이면, 전기자동차의 경우 스마트폰의 1400배인 28kg 수준으로 전기자동차에 사용되기 때문에 리튬 화합물의 수요 증가에 따른 부족현상이 발생할 것으로 예상된다. [16]



출처 : 자료: Roskill, DeutschBank, Avicenne, Canaccord, POSRI, POSCO,

Fig.2.2 Demand for forecast of lithium for battery
(1000ton, LCE)

2.1.3 Lithium의 매장 현황

지각의 리튬 함유량은 0.006%로 구리, 아연, 텅스텐 보다는 조금 적고, 주석, 납, 코발트 보다는 조금 많이 매장되어 있다. 리튬은 반응성이 매우 높기 때문에 순수한 형태로는 자연 내에서 존재하기 어렵다. 리튬은 Table 2.2.에서와 같이 몇 가지 광물에 포함되어 있으며, 그 중 리튬함량이 가장 최대인 montebrasite(인반석), spodumene, eucryptit을 예로 들 수 있다.

리튬 광물은 많은 규산염 광물에서 발견할 수 있으나, 대부분 많은 양을 함유하고 있지 않으며 큰 노천 광산 또한 존재하지 않는다. 이러한 리튬 광석에서 리튬을 추출하는 공정은 매우 어렵고 효율이 좋지 않기 때문에 이러한 광물들은 대부분 리튬을 추출하는 용도가 아닌 규산염의 용도로 사용되고 있는 추세이다. 리튬을 함유하는 주요 광물을 Table 2.2.에 나타내었다. [17]

Table 2.2. Major Lithium Containing Minerals

광물명	조성	이론적 Li2O 최대 함유량(%)	광석 내 평균 Li2O 함유량(%)
경암형			
Spodumene	$\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$	8.0	2.9~7.7
Petalite	$\text{LiAl}(\text{Si}_4\text{O}_{10})$	4.5	3.0~4.7
Lepidolite	$\text{K}(\text{Li},\text{Al})_3(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH},\text{F})_2$	7.7	3.0~4.1
Amblygonite	$(\text{Li},\text{Na})\text{Al}(\text{PO}_4)(\text{F},\text{OH})$	7.4	
Montebrasite	$\text{LiAl}(\text{PO}_4)(\text{OH},\text{F})$	10.2	7.5~9.5
Eucryptite	LiAlSiO_4	11.8	4.5~6.5
Bikitaite	$\text{LiAlSi}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$	7.3	
Cookeite	$\text{LiAl}_4(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_8$	2.9	
Virgilite	$\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$	4.1	
점토형			
Hectorite	$\text{Na}_{0.3}(\text{Mg},\text{Li})_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	1.17	
Salitrolite	$(\text{Li},\text{Na})\text{Al}_3(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_5$	1.65	
Swinefordite	$\text{Li}(\text{Al},\text{Li},\text{Mg})_4((\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10})_2$ $(\text{OH},\text{F})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	3.76	

출처 : Lithium : Global Industry, Market & Outlook (Roskill 2016년)

전 세계 리튬 금속 자원 량인 40백 만 톤(리튬 금속)의 경우 85% 볼리비아(22%), 칠레(18%), 미국(16%), 아르헨티나(16%), 중국(12%) 5개의 나라에 부존한다.

Table 2.3. Lithium Resources by Major Countries

구분	볼리비아	칠레	미국	아르헨티나	중국	기타
자원량 (백만톤, 금속)	9.0	7.5	6.7	6.5	5.1	6.2
점유율 (%)	22	18	16	16	12	15

출처 : Mineral Commodity Summaries - Lithium (USGS 2016년)

또한 전 세계 리튬의 매장량 14백 만 톤(리튬금속)중 88%가 칠레(52%), 중국(22%), 아르헨티나(14%) 3개국에 부존한 상황이다.

전 세계 매장량의 87%가 염호에 부존하고 있으며, 경암형은 Pegmatite, Petalite, Lepidolite 형태로 부존한다.

Table 2.4. Lithium Reserves by Major Country

구분	칠레	중국	아르헨티나	호주	기타
자원량 (백만톤, 금속)	7.5	3.2	2.0	1.5	0.2
점유율 (%)	52	22	14	10	1

출처 : Mineral Commodity Summaries - Lithium (USGS 2016년)



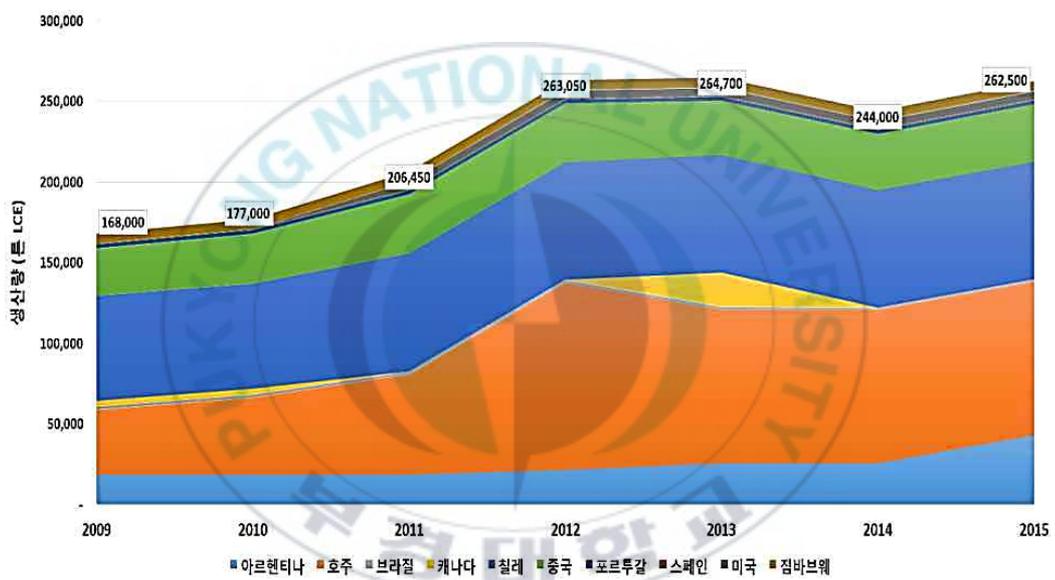
2.1.4 Lithium의 생산 현황

리튬의 세계 생산 현황은 Table 2.5에 나타내었다. 전 세계적으로 리튬의 생산량은 175.6천 톤 LCE(Lithium Carbonate Equivalent)이며, 이중 92%가 호주, 칠레, 아르헨티나, 중국 등의 주요 4개국에서 생산 중이며, 생산 규모인 262.5천 톤 LCE(Lithium Carbonate Equivalent) 대비 생산 가동률은 67%이다. 또한 아래의 Fig.에 국가별 리튬 생산규모 추이를 나타내었다. [18]

Table 2.5. Lithium Production by Major Country

구분	호주	칠레	아르헨티나	중국	기타
자원량 (천톤, LCE)	70.0	62.7	18.7	10.7	13.5
점유율 (%)	39.9	35.7	10.6	6.1	7.7

출처 : Mineral Commodity Summaries - Lithium (USGS 2016년)



출처 : Mineral Commodity Summaries -Lithium (USGS 2016년)

Fig.2.3 Trend of Lithium Production by Country

주요 리튬 생산 기업으로는 Albemarle(미국), SQM(칠레), FMC(미국), Talison(중국)등 4개의 기업이 2015년도 기준으로 전 세계 생산량의 88%를 차지하였다.

Table 2.6. World Lithium Production by Major Companies

구분	Albemarle	SQM	FMC	Talison	기타
자원량 (천톤, LCE)	58.5	38.7	17.0	40.0	21.4
점유율 (%)	33.3	22.0	9.7	22.8	12.2

출처 : Mineral Commodity Summaries - Lithium (USGS 2016년)

2015년도 기준으로 세계 리튬 총 생산량은 175.6 천톤 LCE(Lithium Carbonate Equivalent)을 추산되며, 리튬의 개발 방식에 따라 경암형은 84천 톤과 염수형은 91천 톤으로 48:52로 비율로 양분되어 있다. 이는 부존국과 유사한 형태로 지역 및 일부 생산업체에 생산이 편재되어 있는 실정이다. 이에 따른 리튬 부존국가의 개발·생산 제한 및 편재되어 있는 생산업체에서의 생산량 조절은 가격 불안 요소로 작용된다.

세계의 국가 중 리튬의 매장량의 30%가 존재하는 칠레 Salar de Atacama 지역에서 SQM(Sociedad Quimica y Minera de Chile S.A)와 Albemarle 기업의 자회사인 Rockwood 기업에서 리튬을 생산하고 있는 중이며, 아르헨티나의 리튬 매장 지역에서는 미국의 기업인 FMC기업이 Salar del Hombre Muerto 광산에서 리튬을 생산 중에 있다. 또한 스포듀민(Spodumene) 정광의 경우 호주의 Greenbushes 경암형 광산 및 중국에서 생산된다.

2.1.5 Lithium의 처리 및 용도

현재 상업적으로 생산되는 리튬의 경우 경암형 및 염수형으로 나누어지며, 생산된 리튬 화합물인 탄산리튬(Li_2CO_3), 수산화리튬(LiOH), 염화리튬(LiCl), 리튬금속(Li metal) 간 변환은 가능하나 생산할 수 있는 리튬화합물은 종류별로 상이하다. 경암형 화합물중 1차적으로 산화리튬(Li_2O) 형태인 스포듀민(spodumene) 정광으로 판매 가능하나 스포듀민(spodumene) 정광의 경우 산화리튬(Li_2O) 및 알루미늄(Aluminium), 규소(Silica) 등과 화합물을 이루고 있기 때문에 2차적으로 가공이 필요하며, 스포듀민(Spodumene)을 가공하여 탄산리튬(Li_2CO_3) 및 수산화리튬(LiOH)을 생산하여 사용하고 있다.

염수형의 경우 바로 직접적으로 탄산리튬(Li_2CO_3) 및 염화리튬(LiCl)으로 생산이 가능하며, 제조된 탄산리튬(Li_2CO_3)은 2차적으로 변환하여 수산화리튬(LiOH) 및 염화리튬(LiCl)으로 변환하여 생산, 또한 수산화리튬(LiOH) 및 염화리튬(LiCl) 또한 탄산리튬(Li_2CO_3)으로 변화 가능하다.

리튬금속의 경우 염화리튬(LiCl)과 염화칼륨 화합물을 전기분해로 생산하고 있는 상황이다. [19-20]



Fig.2.5 Final Lithium Compounds and Their Uses According to Development Method

2.2 리튬 광석의 제련법

리튬의 광석제련법은 황산제련법이 현재 가장 많이 사용되는 제련법이며, 과거에 Foote Mineral사에서 석회 제련법을 사용하다 황산제련법으로 전환되었다.

황산제련법은 스포듀민(spodumene)을 황산과 반응시켜 황산리튬(Li_2SO_4)으로 제조한 뒤, 소다회를 넣어줌으로써 탄산리튬(Li_2CO_3)으로 회수하는 방법이다. 리튬화합물 중 가장 많이 사용되는 화합물은 탄산리튬(Li_2CO_3)이고 수요 또한 수산화리튬(LiOH)보다 많기 때문에 석회법 대신 황산법을 사용한다. [21-23]

미국에서 황산제련법을 활용한 탄산리튬(Li_2CO_3) 제조 공정은 1956년도에 개발이 되었으나, 현재에도 황산제련법은 변화 되지 않고 계속 사용되고 있다. 기업 Lithium Corp. of America에서는 화학공장 근처에 있는 광맥에서 광석을 채굴, 부유선광 공정을 거치고, 석영질, 운모질을 제거하여 Li_2O 1.5% 품위의 리튬광석을 5~6%로 순도를 높이는 공정을 거친다.

이렇게 순도가 높아진 광석은 α -스포듀민이며, α -스포듀민은 킬른로에서 1100°C 에서 열처리되어 나오게 된다. 이렇게 열처리된 α -스포듀민 광석분은 β -스포듀민으로 변환되어 나오게 된다. α -스포듀민에서 β -스포듀민으로 변환시키는 이유는 β -스포듀민이 황산에 분리되기 쉬우며, 분쇄 또한 쉽기 때문이다. [24-26]

2.2.1 황산법을 통한 리튬화합물 제조

스포듀민(Spodumene)광석으로부터 탄산리튬(Li_2CO_3) 제조법은 리튬함유 광물인 α -스포듀민을 1100°C 에서 가열을 통해 β -스포듀민으로 상변화 시킨다. 상변화 한 β -스포듀민을 분쇄한 미분에 이론양보다 많은 황산을 혼합한 뒤, 황산배소로에서 약 250°C 로 가열을 하게 되면 β -스포듀민 내 존재하는 산화 리튬이(Li_2O) 황산리튬(Li_2SO_4) 상으로 변환된다. 이렇게 제조된 황산리튬(Li_2SO_4)을 농축, 여과, 산 침출 등과 같은 방법으로 철, 알루미늄, 등의 불순물 제거를 통해 순도를 향상시킨 뒤, 소다회와 반응시켜 탄산리튬(Li_2CO_3)으로 제조된다. Fig.2.6에 황산법 공정을 나타내었다. [27-28]

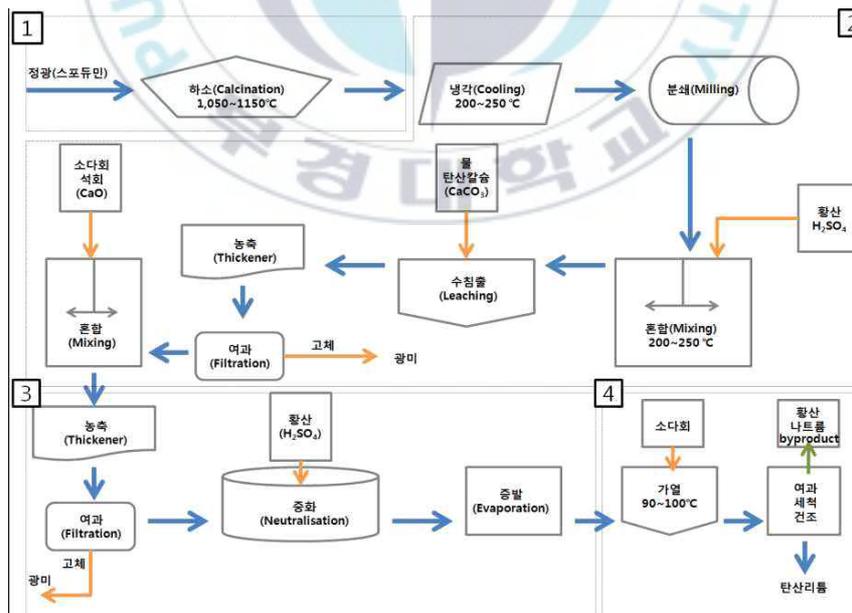


Fig.2.6 Acid Roast Method process chart

2.2.2 석회법을 통한 리튬화합물 제조

석회법은 1950년대 미국의 Albermarle 사가 개발한 리튬화합물 제조 공정으로 리튬 함유광물인 스포듀민(Spodumene) 정광을 수산화리튬(LiOH)으로 변환 및 제조하는 공정이다.

α -스포듀민을 1100°C 에서 가열을 통해 β -스포듀민으로 상변화 시키는데, 상변화 공정에서 CaO를 투입하여 반응시켜 규산화칼슘(Ca_2SO_4)와 산화리튬(Li_2O)을 생성한다. 이렇게 생성된 규산화칼슘(Ca_2SO_4)와 산화리튬(Li_2O) 혼합물을 고온의 용수를 통해 규산화칼슘을 제거한 뒤 수산화리튬(LiOH) 용액을 제조한다. 그 후 수산화리튬(LiOH) 용액을 농축 및 건조하여 수산화 리튬 분말을 제조 하는 공정이다. Fig.2.7에 석회법 공정을 나타내었다. [29]

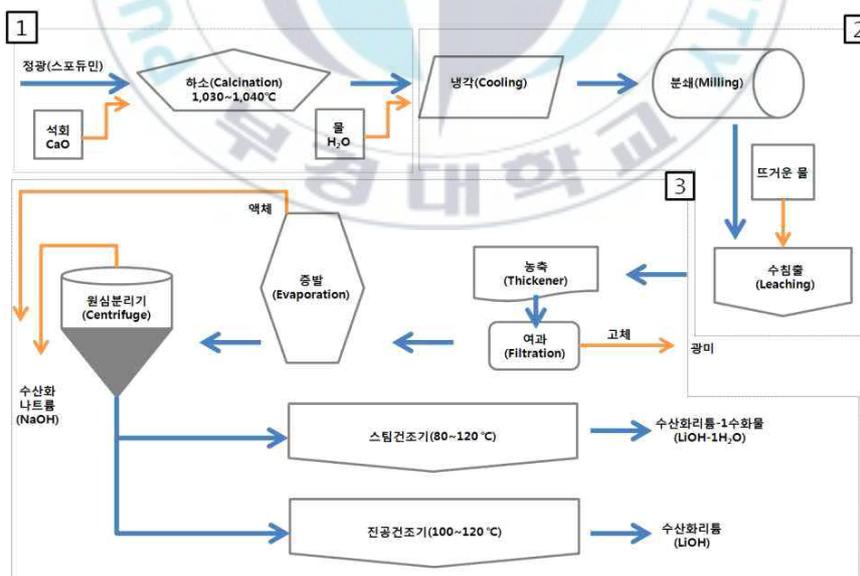


Fig.2.7 Lime Roast Method process chart

2.2.3 점토형 리튬 원료로부터 리튬화합물 제조

현재까지는 상용화 되지 않은 공정이지만, 미국, 독일, 칠레 등의 회사에서 상용화를 위한 공정이 개발 중에 있다.

리튬 함유 점토의 경우 생석회(CaCO_3)와 황산칼슘(CaSO_4)를 혼합하여 분쇄 및 열처리 하여 알칼리금속황화물(Li_2SO_4 , K_2SO_4 , Na_2SO_4)와 실리카겔을 제조한다. 제조된 알칼리금속황화물은 $75\sim 90^\circ\text{C}$ 의 물에서 용해 후 염수를 생성한다. 이렇게 생성된 염수를 건조시켜 황산칼륨 및 황산나트륨 결정으로 회수하고, 잔류 염수와 소다회를 반응시켜 탄산리튬(Li_2CO_3)을 제조한다. 이렇게 제조된 탄산리튬(Li_2CO_3)은 여과 및 세척을 통해 순도를 향상시키고 건조하여 분말로 만든다. Fig.2.8에 점토형 리튬 원료로부터 탄산리튬(Li_2CO_3) 제조 공정을 나타내었다. [30]

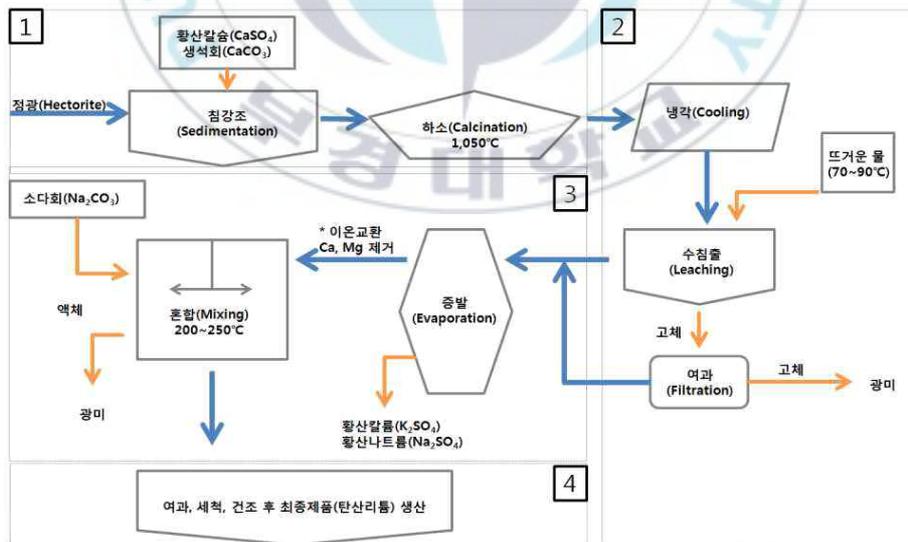


Fig.2.8 Clay type lithium compound production process chart

2.2.4 염수로부터 리튬화합물 제조

염수법 리튬 함유 염수로부터 리튬을 회수 및 리튬 화합물을 제조하는 일반적인 공정이며, 미국의 회사인 Albemarle의 Silver Peak 광산에서 개발한 리튬 화합물 제조공정으로 염수의 증발 및 약품처리를 통해 불순물 제거 후 리튬 화합물을 제조하는 공정이다.

염수법은 증발지 내에서 증발 및 결정화 작용을 적용하여 Na, Ca, Mg, Cl 등의 불순물을 제거하고 증발을 통해 리튬을 농축시킨다. 이때 제조된 리튬 농축액은 6%의 리튬 함량을 가지고 있으며, 석회를 통해 잔류 불순물인 마그네슘 및 황산염을 제거하고, 소다회를 통해 칼슘을 제거 한 뒤, 가열 및 건조하여 탄산리튬(Li_2CO_3)을 제조한다. Fig.2.9에 염수법 공정을 나타내었다 [31-34]

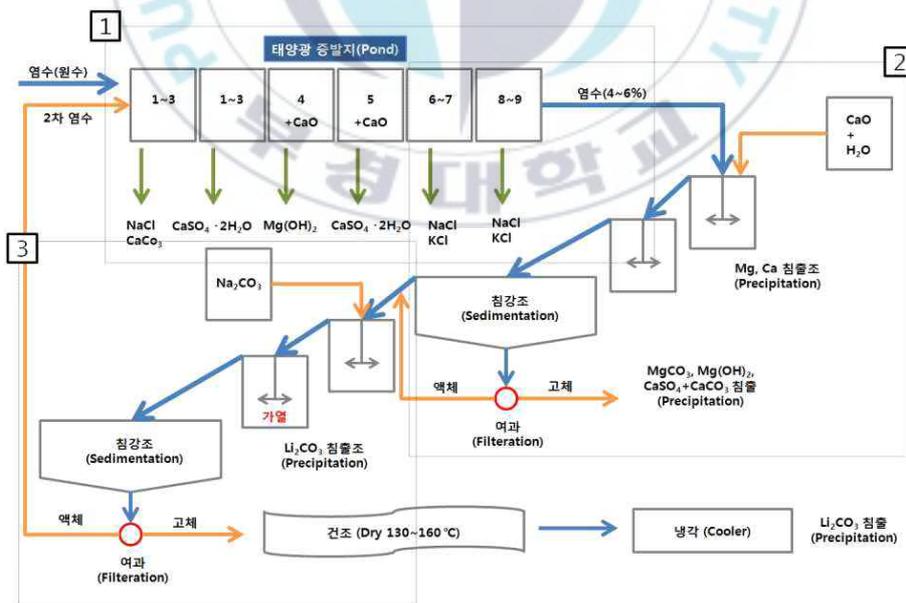
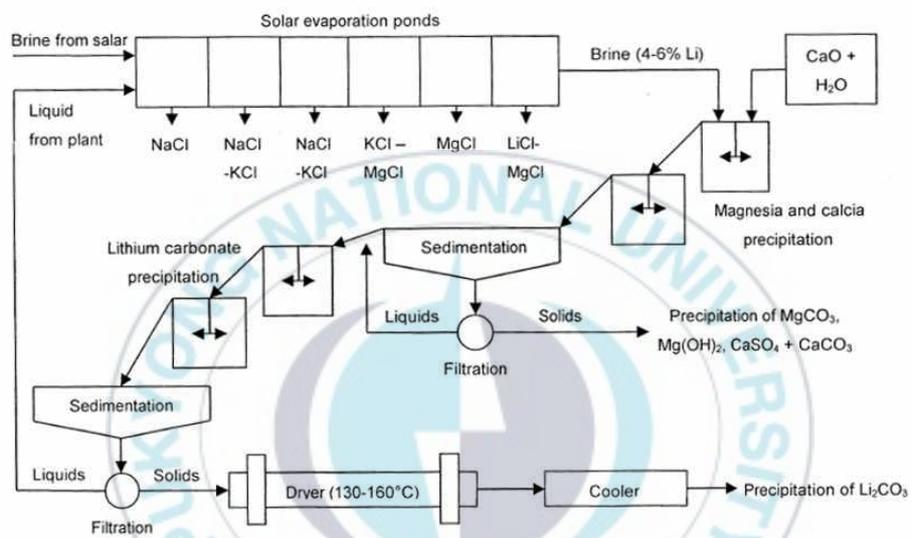


Fig.2.9 Brine method process chart

남미(아르헨티나, 칠레 등)에 위치한 리튬 함유 염호의 경우 염호 내 함유된 리튬의 농도가 1000~1500ppm으로 다른 리튬 함유 염호 보다 리튬의 함량이 높은 특징을 가지고 있다. 일반적으로 리튬을 고농도로 함유하고 있는 염수의 경우 리튬 화합물을 제조 할 때, 자연 증발법을 통한 농축 및 분리, 정제 공정으로 리튬화합물을 제조하고 있으며 그 공정을 Fig에 나타내었다.

Fig.2.10과 같은 공정을 통해 농축, 분리, 정제 공정을 바탕으로 판매 가능한 탄산리튬(Li_2CO_3)이 생산되고 있으며, 이 공정 중 염수 내 리튬을 농축하는 과정이 필요하며 이 농축과정은 자연 증발법을 통해 염수를 수개월 동안 농축한다. 이러한 자연 증발법을 통한 농축 기술의 경우 시간이 오래 걸린다는 단점과 함께 경제성을 갖추기 어려운 단점이 있다. 또한 증발에 의한 농축 과정 중 염수에 함유되어 있는 불순물이 리튬과 함께 리튬 염 형태로 석출되어 리튬의 수율 또한 낮아지는 단점이 있다.

농축 공정을 통해 농축이 완료되면, 염수 내 존재하는 Na, K, Mg 등의 불순물을 제거하기 위해 알칼리 용액을 통한 분리과정이 이루어지며, 분리과정 후 얻어진 리튬 농축액은 정제 및 침전 과정을 통해 탄산리튬(Li_2CO_3) 제조 및 건조를 거쳐 최종적으로 탄산리튬(Li_2CO_3) 분말로 회수된다.



출처 : Handbook of Lithium and Natural Calcium Chloride

Fig.2.10 Process chart for making lithium carbonate from brine

저 농도 리튬염수의 경우 고 농도 리튬 염수에 적용하고 있는 자연 증발법을 통한 리튬 농축 시 고농도의 염수에 적용하였을 때 보다 더 많은 시간이 걸리며, 따라서 자연 증발법에 의한 리튬의 농축이 사실상 어려운 상황이다. 이러한 저 농도 리튬 염수의 경우 염수에 포함된 리튬을 농축, 분리, 정제에 적용하기 위한 기술은 아직 상용화 되지 않았으며, 개발된 기술 중 용매추출법, 동결농축, 자연증발법 등의 기술 등은 현재 상용화를 위한 연구가 계속되고 있는 상황이다. Fig.2.11에 저 농도 염수에 적용 가능한 용매추출법 공정도를 나타내었다.

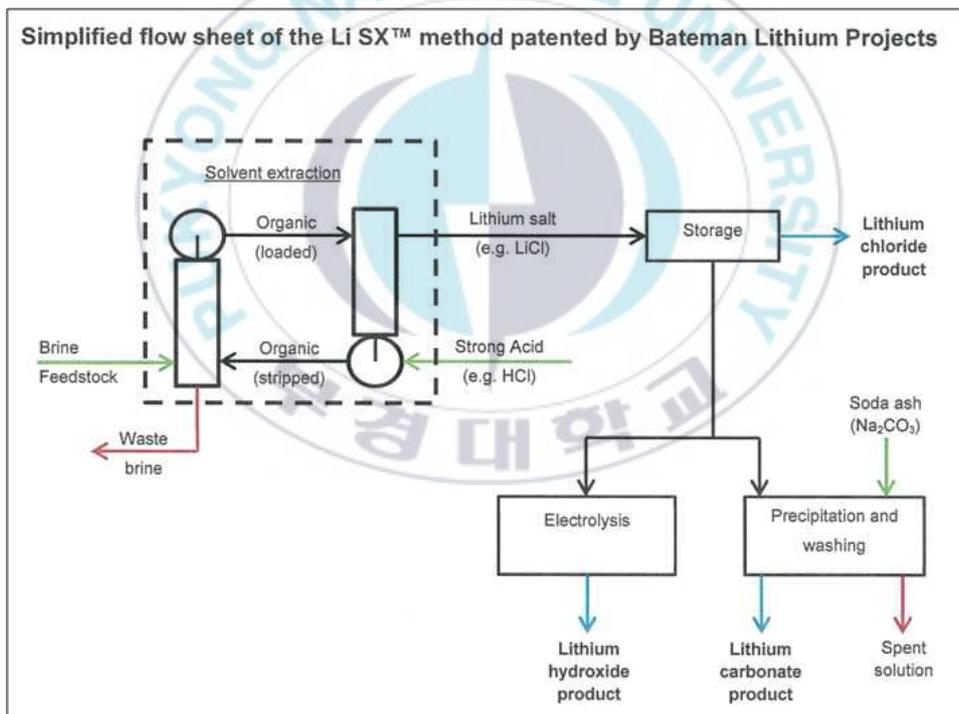


Fig.2.11 Solvent extraction process chart

2.3 리튬 농축을 통한 리튬 화합물 제조

2.3.1 진공 증발법

일반적으로 리튬 염호로부터 자연 증발법을 활용한 리튬의 농축 및 리튬 화합물 제조는 소요되는 시간이 길고 또한 경제성을 갖추기가 매우 어려운 상황이다.

진공 증발법은 리튬 공정 폐액으로부터 탄산리튬(Li_2CO_3)을 제조하기 위한 방법중 하나로 이차전지 폐액의 리튬 용액을 진공증발 공정을 통해 2%이상 농축한 뒤 탄산나트륨(Na_2CO_3)를 이용하여 탄산리튬(Li_2CO_3)을 제조하는 공정이다. 이때 폐액에 함유되어 있는 불순물의 경우 열수세정을 통해 불순물을 제거하고, 제거 된 용액을 건조를 통해 탄산리튬(Li_2CO_3)을 제조한다. Fig에 진공 증발법 공정을 나타내었다.

이차전지 폐액으로부터 리튬 화합물을 제조하는 공정의 경우 염수보다 리튬의 함량이 높기 때문에 농축 시 필요한 에너지나 비용이 작은 장점이 있으며, 양이온이 매우 낮은 수준으로 함유되어 있기 때문에 염수로부터의 리튬화합물 제조 공정보다 유리한 공정이다. [35-36]

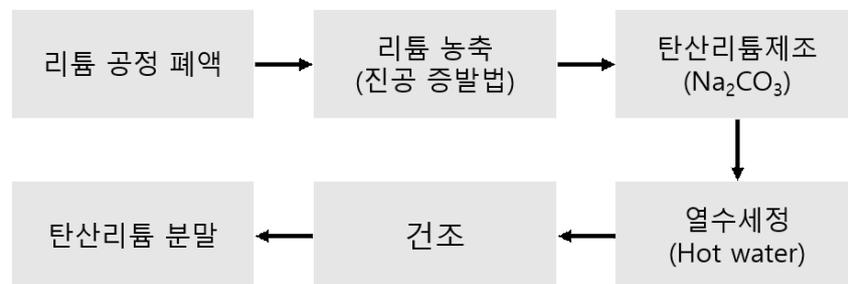


Fig.2.12 Vacuum evaporation process chart

2.3.2 용매 추출법

리튬 및 니켈을 함유하고 있는 공정 폐액으로부터 니켈과 리튬을 유기 용매를 사용하여 추출 및 농축 한 뒤 탄산리튬(Li_2CO_3)으로 제조하는 공정이다. 리튬을 포함하고 있는 용액을 3가지 종류의 유기용매를 사용하여 3단 추출 및 농축을 한 뒤, 가성소다를 사용한 PH 조절 및 탄산나트륨(Na_2CO_3)을 통한 탄산리튬(Li_2CO_3)을 제조하는 공정이다. [37]

2.3.3 전기 투석법

전기 투석법은 양이온 교환막과 음이온 교환막에 전극을 연결하여 전기를 흘려주어 양이온은 음극으로 음이온은 양극으로 이동시켜 선택적으로 이온들을 모아 농축시키는 방법으로, 전기투석법은 공정 중 슬러리 배출량이 거의 없으며, 연속적으로 공정의 운영이 가능하기 때문에 에너지 비용의 발생이 적은 장점을 가지고 있다. 그러나 교환막의 경우 소모품이기 때문에 교환막 교체 비용이 증가 할 수 있는 단점이 있다.

전기 투석법을 통해 1가 양이온인 리튬과 불순물인 2가양이온 칼슘, 마그네슘 등을 분리 할 수 있다. 또한 용액의 농도차가 크게되면 확산력이 역으로 발생할 수 있기 때문에 공정 효율이 나빠 질수 있다. [38]

2.4 Carbonation을 통한 탄산리튬(Li_2CO_3) 제조의 필요성

전 세계적으로 지구 온난화 등 화석연료 및 그 외 요인으로 인한 기후 변화에 대응하기 위해, 이산화탄소(CO_2) 발생의 주요 원인인 화석연료 사용하는 내연기관 자동차를 대체 할 수 있는 전기자동차의 연구개발을 진행 중에 있다. 이러한 전기자동차에 사용되는 배터리는 리튬을 사용하는 리튬 이온 이차전지이며, 전기자동차의 성능 향상은 리튬 이온 이차전지의 발전이 필수적인 상황이다. 또한 현재 이러한 리튬 이온 이차전지를 대체하기 위한 연료전지 및 나트륨 전지 등을 연구개발 중이나 아직 리튬 이온 이차전지를 대체하기는 어려운 상황이다. [38-41]

이러한 상황에서 전기자동차의 수요가 증가할 것으로 예상되고 있으며, 따라서 리튬화합물에 대한 수요 또한 증가할 것으로 예상된다.

전체 리튬 수요 중 2018년도 13.4%에 불과했던 수산화리튬 비중은 High Ni 계열 EV용 배터리의 수요 증가로 25년 41.4%까지 확산될 것으로 예상된다. 이러한 수산화리튬의 수요가 증가하는 상황에서 수산화리튬의 원료가 되는 탄산리튬의 경우에도 수요 증가 및 가격증가가 예상된다. [42-43]

탄산리튬의 경우 리튬화합물중 가장 수요가 많은 화합물이며, 또한 탄산리튬은 다른 리튬화합물 들의 원료이기 때문에 리튬 수요 증가에 따라 탄산리튬의 수요 또한 증가할 것으로 보이며, 가격 또한 상승할 것으로 보기 때문에 탄산리튬 원료의 확보가 중요한 상황이다. [44]

공정 중 발생하는 폐액이나 리튬 함유 광석으로부터 생산 되는 황산리튬의 친환경 적인 공정을 통해 우리나라에서 자체적으로 탄산리튬을 제조하게 되면, 안정적인 원료 수급 체계를 만들 수 있을 뿐 아니라, 경제성 및

친환경성을 갖춘 공정을 통해 미래 리튬 전지시장의 선두가 될수 있을 것으로 판단된다.





Fig.2.13 Lithium hydroxide supply and demand forecast (unit, 1000ton)



Fig.2.14 Lithium carbonate price forecast (US\$/kg)

Ⅲ. 실험 방법 및 결과

3.1 실험 재료 및 장비

3.1.1 원시료

본 연구에서 사용된 실험 원료는 스포듀민(Spodumene) 광석으로부터 황산법으로 제조 및 농축된 황산리튬(Li_2SO_4)을 사용하였으며, 분석은 XRD(X-ray Diffraction), ICP(Inductively Coupled Plasma), SEM-EDS (Scanning Electron Microscope)의 3가지의 분석법을 통해 원시료의 분석을 진행하였다.

XRD 분석 결과 값을 Fig 3.1에 나타내었으며, EDS, ICP 분석 결과를 Table 3.1에 나타내었다. 분석결과를 보게 되면, XRD 분석을 통해 원시료의 상이 Li_2SO_4 상임을 확인하였으며, EDS분석결과를 통해 원시료 내 Oxide 63.75wt%, Sulfur 36.25wt%의 함량을 확인하였으며, ICP 분석을 통해 Lithium 14.8wt%의 성분 함량을 확인하였다.

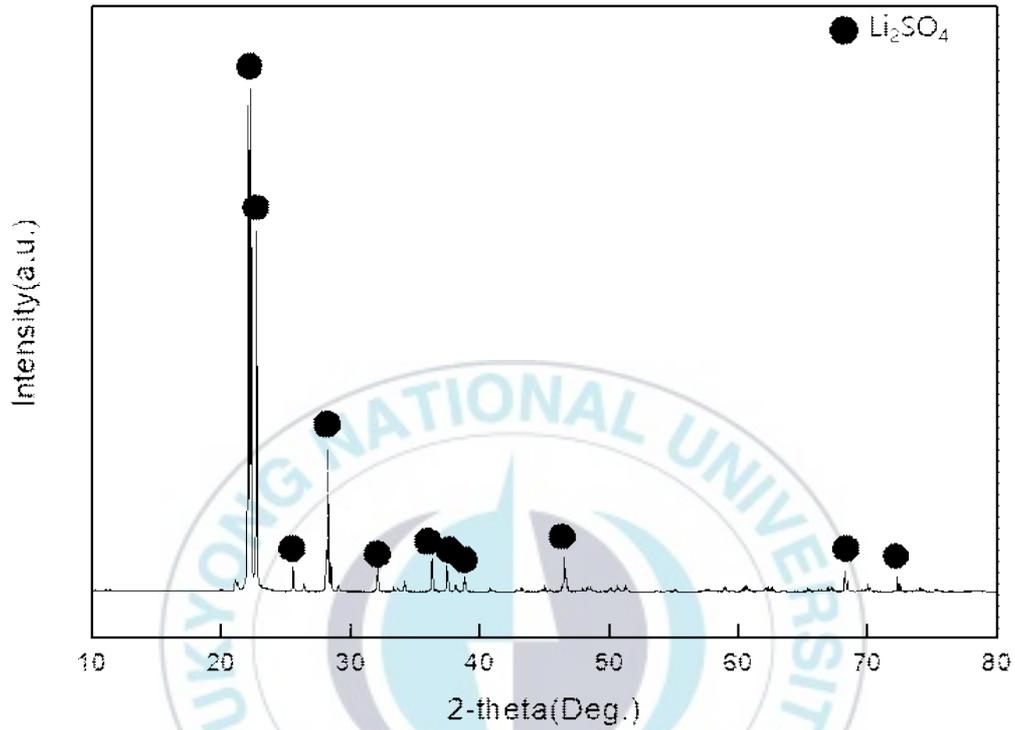


Fig.3.1 XRD pattern Li₂SO₄

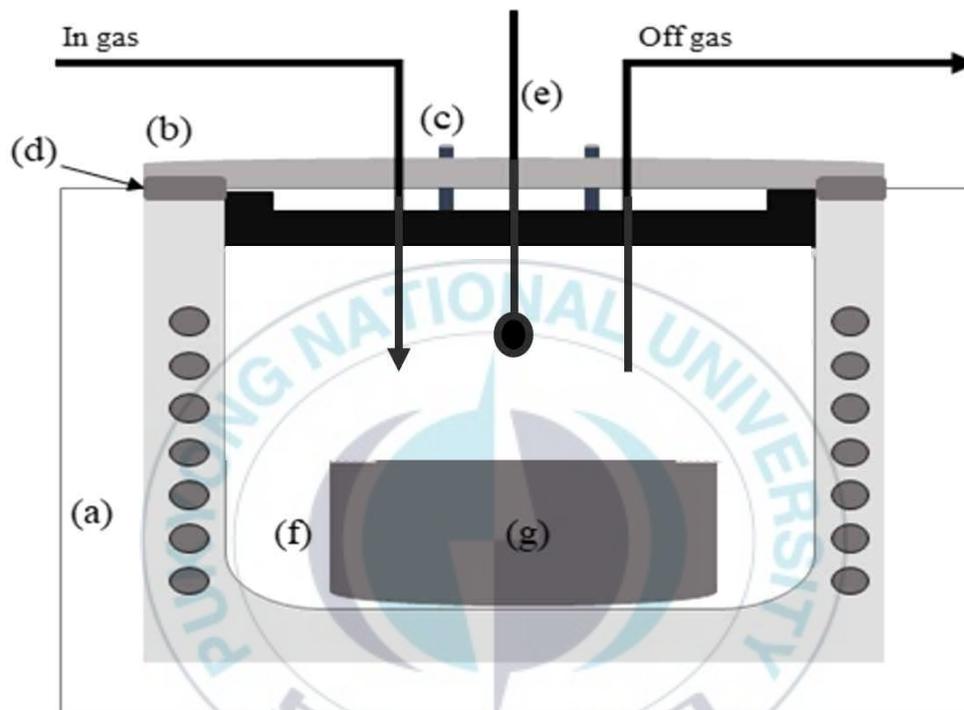
Table 3.1. EDS and ICP analysis result of Li₂SO₄

시료명	EDS (wt%)		ICP (wt%)
	O	S	Li
Li ₂ SO ₄	63.75	36.25	9.53

3.1.2 실험 장비

황산리튬(Li_2SO_4)의 열반응을 위해 사용된 실험 장비는 외부와의 분위기 차단이 가능한 전기로를 사용하였으며, 그 장비의 모식도를 아래의 Fig 3.2에 나타내었다. (a)의 경우 실험에 사용된 Electric furnace의 전체적인 단면도를 나타내고 있으며, Electric furnace 내부에 존재하는 SIC Heater에 전류를 걸어줌으로써 발생하는 저항에 의한 발열로로의 온도를 조절하는 방식이다. (b)의 Reactor는 도가니 및 시료가 장입되는 부분으로, 분위기의 제어가 용이하게 외부와 차단이 된 형식이다. (c)의 경우 컨테이너의 내부로 냉각수가 흘러감에 따라 기화된 물질 등을 증착시킬 수 있게 해주는 역할을 한다. (e)는 Thermocouple로 Reactor의 내부 온도를 측정하여 온도를 컨트롤러를 통해 조절 가능하도록 한다. 또한 Electric furnace의 덮개 내부에 냉각수가 흘러감에 따라 덮개에 부착되어 있는 부품들이 고온에 손상되지 않도록 저온으로 유지되고 있으며 또한 고온으로 인한 기기의 변형 또한 막아주는 역할을 한다.

실험에서 사용된 도가니는 알루미나 도가니를 사용하였으며, 이때 알루미나 도가니는 시료와의 반응성이 없기 때문에 원시료, 첨가제 및 가스간의 반응만을 유도 할 수 있도록 하였다.



(a)Electric furnace (b)Reactor (c)Cooling line (d)O-ring
 (e)Thermocouple (f)Alumina crucible (g)Sample

Fig.3.2 A Schematic diagram of experimental apparatus

3.2 실험 방법

3.2.1 실험의 목적

본 연구는 황산법을 통해 농축된 황산리튬(Li_2SO_4)으로부터 Carbonation을 통해 리튬을 탄산리튬(Li_2CO_3) 형태로 회수하는 것을 목적으로 한다. 실험의 전반적인 공정을 아래의 Fig. 3.5에 나타내었다.

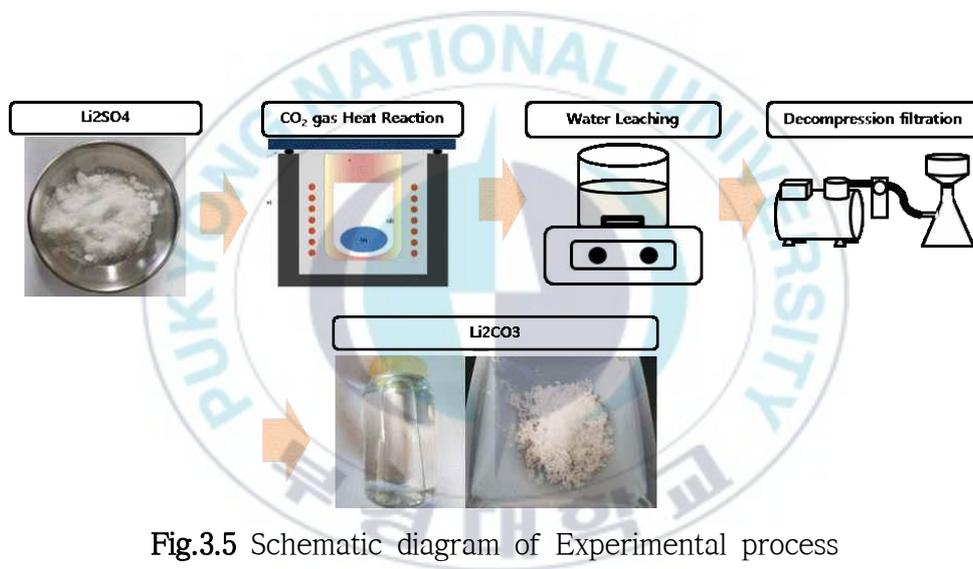
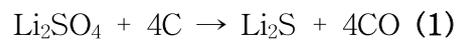


Fig.3.5 Schematic diagram of Experimental process

실험의 전반적인 공정은 농축된 황산리튬(Li_2SO_4)의 Carbonation을 통한 탄산리튬(Li_2CO_3)으로 상변화 및 생성된 탄산리튬(Li_2CO_3)을 수침출과 감압 여과를 통한 불순물 및 잔류 카본 분말의 제거, 회수된 탄산리튬(Li_2CO_3) 용액의 건조를 통한 탄산리튬(Li_2CO_3) 분말 회수 순서대로 실험을 진행 하였다.

3.2.2 열역학적 메커니즘 분석

황산리튬(Li₂SO₄)의 CO₂gas 분위기에서의 열적 거동을 HSC Chemistry Program을 통해 분석하였다. 황산리튬(Li₂SO₄)의 Carbonation의 상변화 반응식을 아래에 나타내었다.



위의 반응식을 활용하여 열역학 프로그램에 적용하였으며, 그 결과를 아래의 Table 3.2, Table 3.3에 나타내었다.

Table 3.2. Analysis of HSC Chemistry Program of lithium sulfate

반응식	Li ₂ SO ₄ + 4C = Li ₂ S + 4CO(g)
T(°C)	ΔG (kcal)
0	84.048
100	66.962
200	49.97
300	33.146
400	16.525
500	0.124
600	-15.891
700	-31.114
800	-46.132
900	-60.903
1000	-75.43

Table 3.3. Analysis of HSC Chemisty Program of lithium sulfate

반응식	$\text{Li}_2\text{S} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{SO}_2$
T(°C)	ΔG (kcal)
0	-188.952
100	-182.119
200	-175.363
300	-168.708
400	-162.196
500	-155.882
600	-149.656
700	-143.529
800	-138.37
900	-133.501
1000	-128.689

위의 결과 값은 깁스 자유에너지 값을 계산하여, 그 결과를 바탕으로 열적 반응의 유무를 판단할 수 있는 데이터이다. 이때 ΔG 값은 깁스 자유에너지 값으로 다음과 같이 반응의 여부를 나타낸다.

$\Delta G > 0$ 이면, 정반응이 비자발적 반응, 역반응이 자발적 반응이 됨

$\Delta G = 0$ 정반응과 역반응이 평형인 상태가 됨

$\Delta G < 0$ 이면, 정반응이 자발적 반응이 됨

위의 표의 결과 값을 보게되면, 우선 반응식 (1) $\text{Li}_2\text{SO}_4 + 4\text{C} \rightarrow \text{Li}_2\text{S} + 4\text{CO}$ 의 경우 ΔG 값이 600°C에서부터 0의 값보다 작은 값을 나타내는 것을 볼 수 있으며 이를 바탕으로 600°C이상의 온도에서 열반응이 나타나는 것으로 판단 가능하다. 또한 반응식 (2) $\text{Li}_2\text{S} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{SO}_2$ 의 결과

값의 경우 ΔG 값이 0°C에서부터 0의 값보다 작은 값을 나타내는 것을 볼 수 있으며 이는 상온에서도 반응이 일어 날수 있다고 판단 가능하다. 따라서 열역학적 데이터를 바탕으로 상변화 최적 온도는 600°C 이상임을 확인하였다.



3.2.3 TGA 열중량 분석

TGA(Thermogravimetric Analysis) 열중량 분석 장비를 사용하여 황산리튬(Li_2SO_4)의 Carbonation 최적 온도를 도출하기 위해, 온도변화에 따른 황산리튬(Li_2SO_4)의 중량 변화를 측정하였다. TGA 열중량 분석 장치는 온도프로그램을 통해 시간이나 온도의 함수로써 시료의 조성변화에 따른 질량변화를 측정하는 기기로, 일반적으로 재료의 질량의 손실 및 증가는 시료의 상변화 및 증발, 가스의 발생 등에 의해 생기는데, 이때 전자저울을 통해 온도에 따른 질량변화를 연속적으로 측정하여 그 데이터 값을 그래프로 나타낼 수 있다. TGA 열중량 분석 장치의 모식도를 아래의 Fig. 3.6에 나타내었으며, XRD 분석결과를 Fig.3.7, TGA 결과 그래프를 Fig.3.8에 나타내었다.

TGA 열중량 분석기기를 통한 분석결과를 보면 800~950℃ 사이에서 큰 중량 변화를 볼 수 있으며, 800~950℃ 사이에서 황산리튬(Li_2SO_4)의 상이 변화 한다고 판단 할 수 있다. 또한 XRD 분석결과를 보았을 때, 일부 황산리튬(Li_2SO_4) 상이 탄산리튬(Li_2CO_3)으로 변화한 것을 볼 수 있다. 따라서 이 분석 결과를 바탕으로 황산리튬(Li_2SO_4)으로부터 탄산리튬(Li_2CO_3)으로의 상변화 가능성을 확인하였으며, Carbonation의 온도 실험 조건의 범위를 800~950℃ 사이로 설정하여 실험을 진행 하였다.

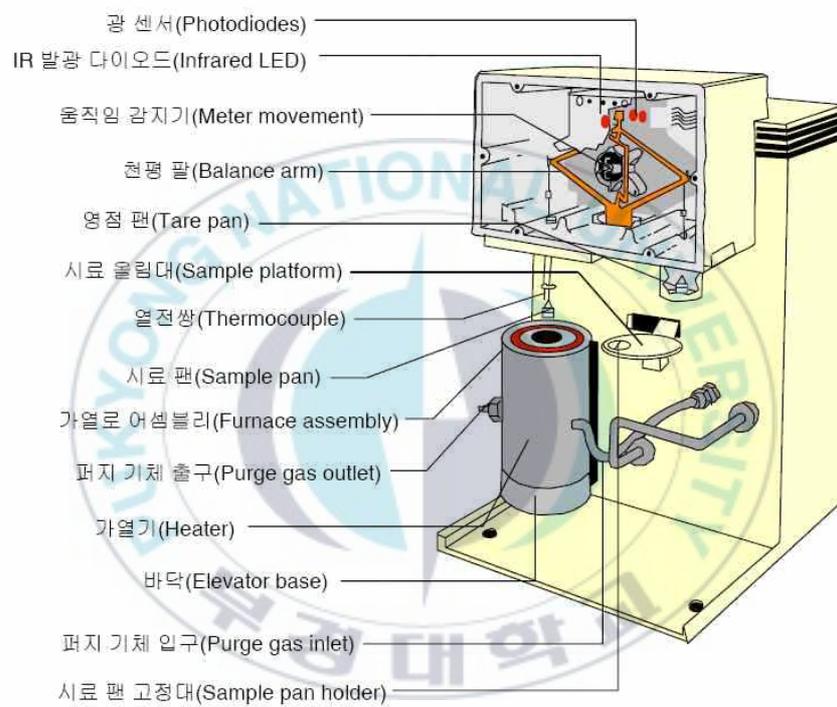


Fig.3.6 Schematic diagram of Thermogravimetric analysis

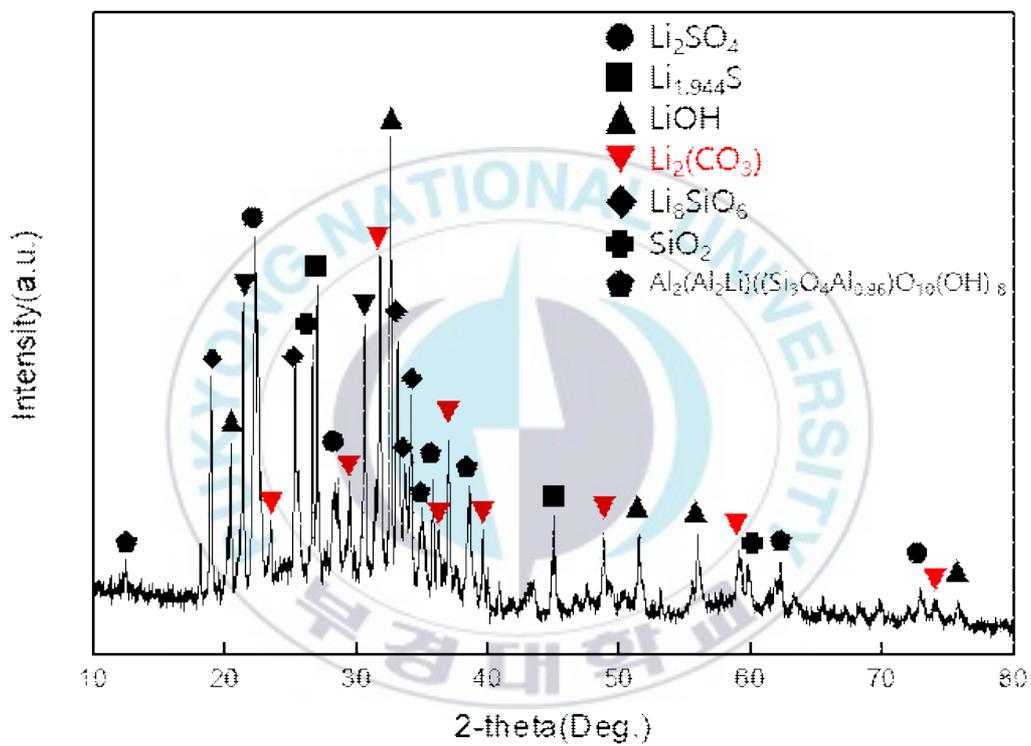


Fig.3.7 XRD Pattern of Thermogravimetric analysis

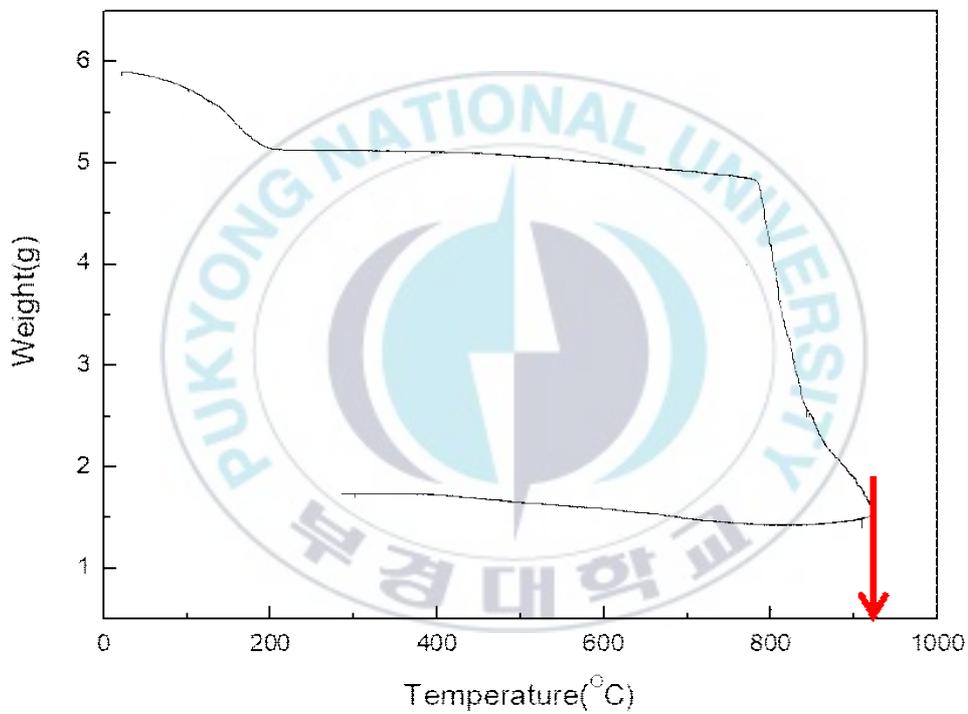


Fig.3.8 TGA analysis diagram of Li_2SO_4 with various heating temperature of 25~990 $^{\circ}\text{C}$ under CO_2 atmosphere

3.2.4 Carbonation

황산리튬(Li₂SO₄)으로부터 탄산리튬(Li₂CO₃)을 제조하기 위해 첨가제인 carbon powder를 첨가한 후 CO₂ 가스 열반응을 통해 탄산리튬(Li₂CO₃)으로의 상변화 실험을 진행 하였다.

황산리튬(Li₂SO₄)으로부터 Carbonation을 통한 상변화는 아래에 나타낸 반응식에 의해 탄산리튬(Li₂CO₃)으로의 상변화가 일어나며, 앞의 HSC Program을 통해 600℃ 부터 반응이 일어나는 것을 확인하였다.



또한 TGA 열중량 분석 장치를 통해 800~950℃ 사이에서 상변화가 일어날 것으로 판단하였기 때문에 실험의 온도변수를 800℃, 900℃ 두조건으로 실험을 진행 하였다.

두 번째로 첨가제인 carbon powder의 첨가 비율을 변수로 하여 실험을 진행하였으며, 그 조건을 황산리튬(Li₂SO₄) 분말과의 무게비로 1:1, 1:2, 1:3으로 진행하였다.

건식열반을 최적조건 도출을 위한 마지막 실험은 반응 시간을 변수로 하여 실험을 진행하였으며, 그 변수는 1hr, 2hr 두 조건에서 실험을 진행하였다.

반응로는 전기로를 사용하였으며, 반응 분위기는 CO₂ 가스 분위기에서 300/min의 가스 량으로 실험을 진행하였다.

3.2.5 수침출 및 여과

황산리튬(Li_2SO_4)의 Carbonation 실험을 통해 상변화 된 탄산리튬(Li_2CO_3)과 불순물 및 잔류 carbon powder의 분리 및 탄산리튬(Li_2CO_3)의 회수를 위해 수침출을 진행하였으며, 수침출은 아래의 탄산리튬(Li_2CO_3)과 그 외 불순물의 물에 대한 용해도 차이를 이용하여 실험을 진행하였다.

Table 3.4. Solubility of Li_2CO_3 , Carbon powder and impurities in water

Materials	Li_2CO_3	Carbon Powder and Impurity
Solubility in Water	1.54 g/100 mL (0°C) 1.32 g/100 mL (20°C) 1.00 g/100 mL (60°C) 0.72 g/100 mL (100°C)	Insoluble

Table. 3.4를 보면 탄산리튬(Li_2CO_3)과 불순물의 물에 대한 용해도 차이가 나타나있으며, 탄산리튬(Li_2CO_3)의 경우 물에 대한 용해도가 나타나는 반면, 불순물의 경우 물에 대한 용해도가 나타나지 않기 때문에 증류수 침출을 통해 탄산리튬(Li_2CO_3)과 불순물의 분리가 가능하다. 또한 탄산리튬(Li_2CO_3)의 용해도는 온도가 낮아짐에 따라 용해도가 높아지는 것을 알 수 있는데 이는 탄산리튬(Li_2CO_3)이 물에 녹는 반응이 발열반응이기 때문에 나타나는 현상이다.

상변화 후 시료의 수침출 최적 조건을 도출하기 위해 우선 침출 비율 변수 조건 실험을 진행하였으며, 실험 조건은 시료와 증류수의 무게비로 1:10, 1:30, 1:50으로 실험을 진행하였다. 다음은 침출 시간을 변수로 하여 실험을 진행하였으며, 실험 조건을 1hr, 3hr, 5hr을 조건으로 하여 실험을 진행하였다.

IV. 실험 결과 및 고찰

4.1 Carbonation

4.1.1 Carbonation 온도 조건에 따른 상변화

Carbonation 최적 조건을 도출하기 위한 실험을 진행하였으며, 먼저 온도 변수를 바탕으로 실험을 진행하였으며, 아래의 Table 4.1.에 실험 조건을 나타내었다.

Table 4.1. Carbonation experimental condition

변수 조건			
온도조건	승온	감온	유지
	10°C /min	10°C /min	800°C , 900°C
반응시간	5hr		
첨가제 비율	황산리튬(Li ₂ SO ₄) : Carbon powder = 1 : 3		
고정 조건			
분위기	승온	감온	유지
	Ar gas 300cc/min	Ar gas 300cc/min	CO ₂ gas 300cc/min
반응로	Electric Furnace		
반응 도가니	알루미나 도가니		

실험 결과는 반응 후 분말을 XRD(X-ray Diffraction) 분석을 통해 그 결

과를 분석하였으며, XRD 분석결과를 바탕으로 황산리튬(Li_2SO_4)의 상이 변화하였는지 확인하였다. 열반응 온도조건에 따른 상변화 XRD 분석 결과를 Fig.4.1에 나타내었다.

실험결과 원시료의 XRD 분석결과와 비교하였을 때, 800°C 에서는 탄산리튬(Li_2CO_3) 상이 나타나지 않았으며, 900°C 에서 황산리튬(Li_2SO_4) 상이 탄산리튬(Li_2CO_3) 상으로 완전히 변화한 것을 확인하였다.

따라서 TGA 분석결과에서 나타난 $800\sim 950^\circ\text{C}$ 온도 범위 내 Carbonation 최적 온도 조건은 900°C 로 도출하였다.

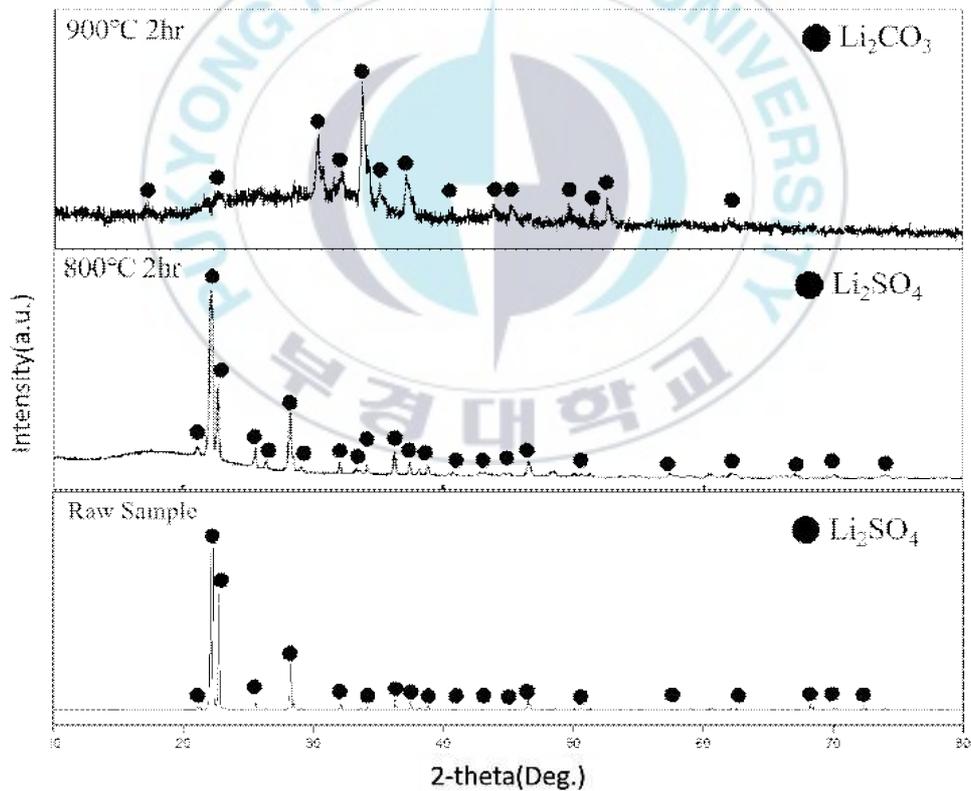


Fig.4.1 XRD Pattern of heat reacted Li_2SO_4 at 800°C , 900°C

4.1.2 Carbonation 첨가제 비율 조건에 따른 상변화

도출된 최적 온도조건을 바탕으로 상변화를 위한 첨가제인 Carbon powder와 황산리튬(Li₂SO₄)의 비율을 변수조건으로 하여 실험을 진행하였으며, 실험 조건을 아래의 Table 4.2.에 나타내었다. 첨가제의 비율은 황산리튬(Li₂SO₄)과의 무게 비율로 설정하였으며, 시료와 carbon powder를 30min 간 골고루 섞어 주었다.

Table 4.2. Carbonation experimental condition

변수 조건			
첨가제 비율	황산리튬(Li ₂ SO ₄) : Carbon powder = 1 : 1, 1 : 2, 1 : 3		
온도조건	승온	감온	유지
	10°C/min	10°C/min	900°C
반응시간	5hr		
고정 조건			
분위기	승온	감온	유지
	Ar gas 300cc/min	Ar gas 300cc/min	CO ₂ gas 300cc/min
반응로	Electric Furnace		
반응 도가니	알루미나 도가니		

실험 결과는 반응 후 분말을 XRD(X-ray Diffraction) 분석을 통해 그 결과를 분석하였으며, XRD 분석결과를 바탕으로 황산리튬(Li₂SO₄)의 상이 변화하였는지 확인하였다. 열반응 온도조건에 따른 상변화 XRD 분석 결과를 Fig.4.2에 나타내었다.

실험결과 원시료의 XRD 분석결과와 비교하였을 때, 1:1, 1:2, 1:3 조건에서 모두 탄산리튬(Li_2CO_3)으로의 상변화가 일어난 것을 확인하였다. 따라서 Carbon powder와 황산리튬(Li_2SO_4)의 비율의 최적조건은 실험을 통해 1:1임을 도출하였다.



Fig.4.2 XRD Patter according to additive ratio

4.1.3 Carbonation 반응 시간 조건에 따른 상변화

도출된 최적 온도조건 및 첨가제 최적 비율을 바탕으로 상변화를 위한 Carbonation 시간을 변수조건으로 하여 실험을 진행하였으며, 실험 조건을 아래의 Table 4.3에 나타내었다.

Table 4.3. Carbonation experimental condition

변수 조건			
반응 시간	1hr, 2hr		
고정 조건			
온도조건	승온 10°C/min	감온 10°C/min	유지 900°C
첨가제 비율	황산리튬(Li ₂ SO ₄) : Carbon powder = 1 : 1		
분위기	승온 Ar gas 300cc/min	감온 Ar gas 300cc/min	유지 CO ₂ gas 300cc/min
반응로	Electric Furnace		
반응 도가니	알루미나 도가니		

실험 결과는 반응 후 분말을 XRD(X-ray Diffraction) 분석을 통해 그 결과를 분석하였으며, XRD 분석결과를 바탕으로 황산리튬(Li₂SO₄)의 상이 변화하였는지 확인하였다. 열반응 시간조건에 따른 상변화 XRD 분석 결과를 Fig.4.3에 나타내었다.

실험결과 원시료의 XRD 분석결과와 비교하였을 때, 1hr 조건에서는 일부의 황산리튬(Li₂SO₄)만 상변화한 것을 확인하였고 2hr 조건에서 모두 탄산리튬(Li₂CO₃)으로의 상변화가 일어난 것을 확인하였다.

따라서 Carbon powder와 황산리튬(Li₂SO₄)의 Carbonation의 최적조건은 실험을 통해 2hr임을 도출하였다.

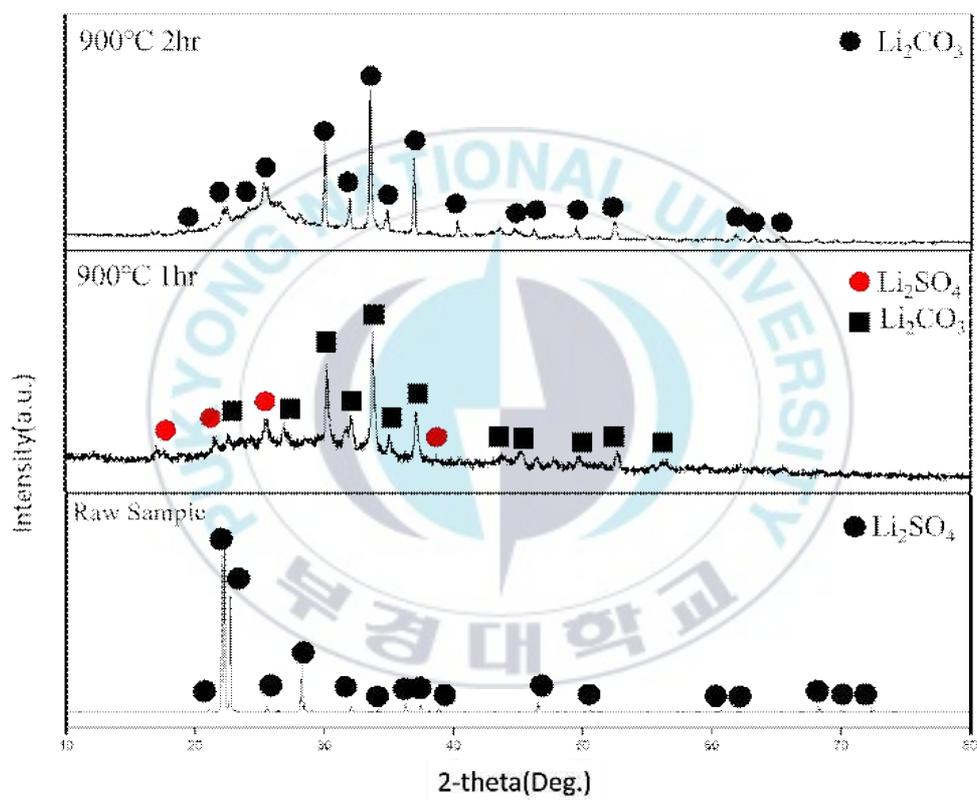


Fig.4.3 XRD Pattern according to thermal reaction time

Carbonation의 최적 조건을 도출하기 위해 열반응 온도, 첨가제 비율, 열 반응 시간 세 가지 변수 조건 아래에서 실험을 진행하였으며, 실험 결과 열반응 온도로 900℃, 첨가제 비율 1:1, 열반응 시간 2hr의 최적 조건을 도출 할 수 있었다.

Carbonation은 아래의 반응식에 의해 열반응이 일어나는데 이때 황산리튬(Li₂SO₄)으로부터 탄산리튬(Li₂CO₃)으로의 최종적인 상변화 시 SO_x 가스가 발생한다.



발생하는 SO_x 가스의 경우 대기 중으로 배출 시 유독가스로 인체에 유해한 성분이지만, 발생하는 SO_x 가스를 물에 통과시키게 되면 아래의 반응식에 의해 물과 반응하여 제거 및 황산으로 회수 가능한 이점이 있다.



따라서 공정 내 발생하는 유해물질은 모두 공정 중 제어 및 제거 가능하며, 또한 사용되는 물질 모두 환경에 유해하지 않기 때문에 환경 문제 및 그로 인한 비용 발생 등의 문제점 또한 발생하지 않는 친환경적인 공정이라고 할 수 있다.

4.1.4 증류수 비율 조건에 따른 수침출

탄산리튬(Li_2CO_3) 분리 및 회수를 위한 수침출 최적 조건을 도출하기 위한 실험을 진행하였으며, 먼저 증류수 비율을 변수로 하여 실험을 진행하였으며, 아래의 Table 4.4.에 실험 조건을 나타내었다.

Table 4.4. Water leaching experimental condition

변수 조건	
증류수 비율	Carbonation 후 분말 : 증류수 = 1 : 10, 1 : 30, 1 : 50
침출 시간	5hr
고정 조건	
분위기	대기 분위기
반응로	Magnetic Stirrer, Magnetic bar
온도조건	상온

실험 결과는 수침출 후 감압여과를 통해 분리된 분말 내 Li 함량을 ICP 분석결과를 통해 수침출의 성능을 확인하였으며, ICP 분석 결과를 아래의 Table 4.5.에 나타내었다.

ICP 분석결과 1:10 조건에서는 분말 내 Li 함량은 wt%, 1:30 조건에서는 wt%, 1:50에서는 Li 성분이 검출되지 않은 것을 확인하였다.

따라서 Carbonation 후 분말과 증류수의 비율 최적조건은 실험을 통해 1:50임을 확인하였다

Table 4.5. Li content in powder after filtration
according to distilled water ratio

	ratio 1:10	ratio 1:20	ratio 1:30
Li contents	2230ppm	139ppm	N/D



4.1.5 침출 시간 조건에 따른 수침출

탄산리튬(Li_2CO_3) 분리 및 회수를 위한 수침출 최적 조건을 도출하기 위한 실험을 진행하였으며, 침출 시간을 변수로 하여 실험을 진행하였으며, 아래의 Table 4.6.에 실험 조건을 나타내었다.

Table 4.6. Water leaching experimental condition

변수 조건	
침출 시간	1hr, 3hr, 5hr
증류수 비율	Carbonation 후 분말 : 증류수 = 1 : 50
고정 조건	
분위기	대기 분위기
반응로	Magnetic Stirrer, Magnetic bar
온도조건	상온

실험 결과는 수침출 후 감압여과를 통해 분리 된 분말 내 Li 함량을 ICP 분석결과를 통해 수침출의 성능을 확인하였으며, ICP 분석 결과를 아래의 Table 4.7.에 나타내었다.

ICP 분석결과 1:10 조건에서는 분말 내 Li 함량은 wt%, 1:30 조건에서는 wt%, 1:50에서는 Li 성분이 검출되지 않은 것을 확인하였다.

따라서 Carbonation 후 분말과 증류수의 비율 최적조건은 실험을 통해 1:50임을 확인하였다.

Table 4.7. Li content in powder after filtration according to leaching time

	1hr	3hr	5hr
Li contents	2119ppm	380ppm	N/D



4.1.6 건조를 통한 탄산리튬(Li₂CO₃) 분말 회수

수침출 및 여과를 통해 회수된 탄산리튬(Li₂CO₃) 용액을 건조를 통해 탄산리튬(Li₂CO₃) 분말로 회수 하였다. 이때 건조는 건조기를 사용하여 98.5℃에서 24시간 건조 하였으며, Fig에 건조 전 탄산리튬(Li₂CO₃) 용액 및 건조 후 탄산리튬(Li₂CO₃) 분말의 사진을 나타내었다.

회수된 탄산리튬(Li₂CO₃) 및 원시료 내 리튬의 함량을 ICP 분석을 진행하였으며, 분석 결과를 바탕으로 리튬의 회수율을 산정 하였다. 원시료 10.132g의 Carbonation을 통해 수침출, 감압여과 및 건조를 통해 5.785g의 탄산리튬(Li₂CO₃)을 회수 할 수 있었으며, 무게와 시료 내 함유되어 있는 리튬의 wt% 값을 바탕으로 리튬의 회수율을 산정하였다. 아래에 리튬의 회수율 산정 식을 나타내었다.

$$\text{회수율(\%)} = \frac{\text{회수된 탄산리튬내 리튬중량}}{\text{원시료(황산리튬)내 리튬중량}} \times 100 \quad (7)$$

위의 회수율 산정 식을 바탕으로 회수율은 계산하였으며 그결과를 Table.에 나타내었다.

리튬 회수율 계산 결과 원시료 10.132g 내 리튬의 중량은 1.439g이며, 회수된 탄산리튬(Li₂CO₃) 분말 내 리튬 중량은 1.371g 으로 최종적으로 리튬의 회수율은 95.27%를 달성하였다.

회수율은 95.27%의 높은 수치를 달성하였지만, 수침출 공정 중 비커나 magnetic bar 등에 붙어 소실되거나 감압 여과 중 플라스크나 거름종이 등에 의해 소실되는 리튬 또한 발생할 것으로 판단된다. 또한 건조 중 트레이에 붙어 소실되는 등 공정 중 발생하는 리튬의 소실의 경우 같은 장비

를 사용하여 공정을 반복 진행 할 경우 그 소실되는 리튬의 양이 줄어 전체 공정에서의 리튬 회수율은 증가 할 것으로 판단된다.



Fig.4.4 Recovered Lithium Carbonate Solution

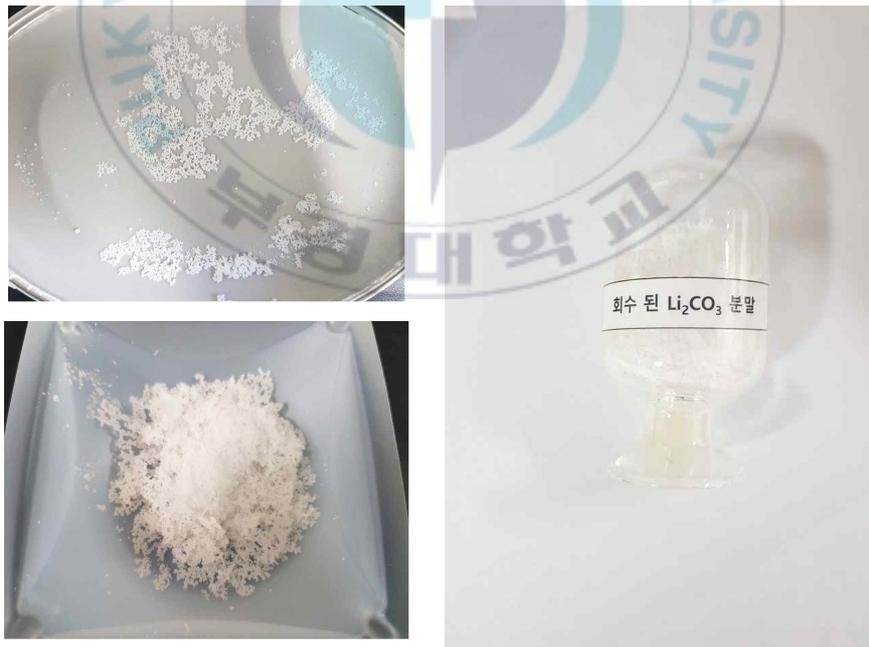


Fig.4.5 Recovered Lithium Carbonate powder

Li wt.% (Li ₂ SO ₄ , 10.132g)	14.2 wt.%
Li weight	1.439 g

Table 4.8. Lithium Content in Raw Material

Li wt.% (Li ₂ CO ₃ , 5.785g)	23.7 wt.%
Li weight	1.371g

Table 4.9. Lithium Content in Recovered Lithium Carbonate Powder

$\text{Recovery rate (\%)} = 1.371\text{g}/1.439\text{g} \times 100 = 95.27\%$
--

Table 4.10. Recovery rate Calculation Result

회수 된 탄산리튬(Li_2CO_3)의 순도의 경우 탄산리튬(Li_2CO_3) 자체의 함량을 통해 순도를 평가하기 어렵기 때문에 ICP 분석 중 무기 40종의 원소의 함량을 분석하여 회수된 탄산리튬(Li_2CO_3) 분말의 순도를 측정하였으며, Table.에 순도 분석을 위해 분석하는 무기 50종 원소를 나타내었다.

순도 분석 결과 회수된 탄산리튬(Li_2CO_3) 내 검출된 불순물의 경우 Calcium, Potassium, Magnesium, Sodium, Phosphorus, Silicon, Strontium 7가지의 원소가 검출되었으며, 총 함량은 656.5mg/L이 검출 되었다. 1%는 10000mg/L이기 때문에 따라서 회수된 탄산리튬(Li_2CO_3) 내 불순물 0.066% 함량으로 분석되었다.

따라서 최종적으로 회수된 탄산리튬(Li_2CO_3)의 순도는 99.93%를 달성하였다.



ICP 전원소 증정 원소(40종)			
Al (Aluminum)	Fe (Iron)	Nb (Niobium)	Sn (Tin)
As (Arsenic)	Ga (Gallium)	Ni (Nickel)	Sr (Strontium)
B (Boron)	Ge (Germanium)	P (Phosphorus)	Ta (Tantalum)
Ba (Barium)	In (Indium)	Pb (Lead)	Ti (Titanium)
Be (Beryllium)	K (Potassium)	Rb (Rubidium)	Tl (Thallium)
Ca (Calcium)	Li (Lithium)	Re (Rhenium)	V (Vanadium)
Cd (Cadmium)	Mg (Magnesium)	Sb (Antimony)	W (Tungsten)
Co (Cobalt)	Mn (Manganese)	Sc (Scandium)	Y (Yttrium)
Cr (Chromium)	Mo (Molybdenum)	Se (Selenium)	Zn (Zinc)
Cu (Copper)	Na (Sodium)	Si (Silicon)	Zr (Zirconium)

Table 4.11. ICP Analysis 40 kinds of Element

V. 결론

본 연구는 리튬 함유 광물인 스포듀민(Spodumene)으로부터 황산법으로 제조 및 농축된 황산리튬(Li_2SO_4)을 Carbonation 공정을 통해 탄산리튬(Li_2CO_3)으로의 상변화 및 수침출 공정으로 탄산리튬(Li_2CO_3)의 분리 회수를 위한 연구를 진행하였다.

본 연구는 CO_2 gas 및 첨가제인 carbon powder를 첨가하여 Carbonation을 통해 탄산리튬(Li_2CO_3)으로 상변화를 진행 하였으며, 수침출, 감압여과 및 건조를 통해 최종적으로 순도 99.93%의 탄산리튬(Li_2CO_3) 분말을 회수 하였으며, 리튬의 회수율 95.27%를 달성하였다.

1) TGA 열중량 분석 장치를 통해 황산리튬(Li_2SO_4)의 열적 거동을 분석하였다. 그 결과 황산리튬(Li_2SO_4)은 $800\sim 950^\circ\text{C}$ 사이에서 상변화가 일어날 것으로 예상 하였으며, 분석 결과를 바탕으로 Carbonation 최적 조건 도출 실험을 진행하였다.

2) Carbonation 최적 조건 도출을 위해 열반응 온도, 첨가제 비율, 열반응 시간을 변수로 하여 실험을 진행하였으며 그 결과 열반응 온도는 900°C , 첨가제 비율은 1:1, 열반응 시간은 2시간의 최적 Carbonation 조건을 도출 하였다.

3) Carbonation 후 탄산리튬(Li_2CO_3)의 분리 회수를 위한 수침출의 최적 조건을 도출하기 위해 증류수와 비율, 침출 시간을 변수로 하여 실험을 진행하였다. 그 결과 시료와 증류수의 비율은 1:50, 침출 시간은 5시간의

최적 수침출 조건을 도출하였다.

4) 회수된 탄산리튬(Li_2CO_3) 용액을 건조기에서 98.5°C , 24시간 건조하여 탄산리튬(Li_2CO_3) 분말을 제조하였다.

5) 최종적으로 순도 99.93%의 탄산리튬(Li_2CO_3) 분말을 회수 할 수 있었으며, 95.27%의 리튬 회수율을 달성하였다.



VI. Reference

- [1] N. Ding, X. W. Ge and C. H. Chen, A new gel route to synthesize LiCoO₂ for lithium-ion batteries, Mater. Res. Bull. 40 (2005)
- [2] M. K. Jeong, C. S. Hwang and C. S. Choi, Characterization of LiCoO₂ Synthesized via Structural and Compositional Variations of Precursors Prepared by Precipitation, CLEAN TECHNOLOGY. 12 (2006)
- [3] J. Khanderi and J. J. Schneider, A single source Co/Li/O organometallic precursor for nano-crystalline LiCoO₂. Synthesis, formation pathway and its electrochemical performance, Eur. J. Inorg. Chem. (2010)
- [4] J. H. Moon, J. E. Ahn, H. J. Kim, S. H. Sohn, H. W. Lee and H. S. Kim, Recovery of Cobalt from Waste Cathode Active Material Using Organic Acid, Applied Chemistry. 16 (2012)
- [5] C. K. Lee, D. H. Yang and C. Y. Suh, Preparation of LiCoO₂ from Spent Lithium Ion Batteries as a Cathodic Active Material, J. KSMER. 39 (2002)
- [6] B. Swain, J. Jeong, J. C. Lee, G. H. Lee and J. S. Sohn, Hydrometallurgical process for recovery of cobalt from waste cathodic active material generated during manufacturing of lithium ion batteries, J. Power Sources. 167 (2007)
- [7] N. Ding, X. W. Ge and C. H. Chen, A new gel route to synthesize LiCoO₂ for lithium-ion batteries, Mater. Res. Bull. 40 (2005)

- [8] J. W Ahn, H. J Ahn, S. H Son, K. W Lee, 2012: Solvent Extraction of Ni and Li from Sulfate Leach Liquor of the Cathode Active Materials of Spent Li-ion Batteries by PC88A, J. of Korean Inst. of Resources Recycling 21, pp.58-64.
- [9] J. J Lee, J. D Chung, 2010: 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, pp.51-60.
- [10] D. W Kim, S. T Jang, 2013: Recovery of Lithium and Leaching Behavior of NCM Powder by Carbon Reductive Treatment from Li(NCM)O₂ System Secondary Battery Scraps, J. of Korean Inst. of Resources Recycling, 22, pp.62-69.
- [11] M. K. Jeong, C. S. Hwang and C. S. Choi, Characterization of LiCoO₂ Synthesized via Structural and Compositional Variations of Precursors Prepared by Precipitation, CLEAN TECHNOLOGY. 12 (2006)
- [12] J. Khanderi and J. J. Schneider, A single source Co/Li/O organometallic precursor for nano-crystalline LiCoO₂. Synthesis, formation pathway and its electrochemical performance, Eur. J. Inorg. Chem. (2010)
- [13] J. H. Moon, J. E. Ahn, H. J. Kim, S. H. Sohn, H. W. Lee and H. S. Kim, Recovery of Cobalt from Waste Cathode Active Material Using Organic Acid, Applied Chemistry. 16 (2012)
- [14] C. K. Lee, D. H. Yang and C. Y. Suh, Preparation of LiCoO₂ from

- Spent Lithium Ion Batteries as a Cathodic Active Material, J. KSMER. 39 (2002)
- [15] 한국광물자원 공사, 금속사업처 금속2팀. '리튬 분석 보고서' (2016)
- [16] J. W. An, A study on producing Lithium Carbonate from Brine, Master's Thesis, (2012)
- [17] 한국지질자원연구원, '리튬 수요 전망 및 공급 확보 방안에 관한 연구, '산업통산자원부 정책연구 보고서' (2016)
- [18] 미래에셋대우, 'Global Metal Perspectiv-Vol2. 글로벌 리튬 산업의 변화 그리고 POSCO', 2019 Industrt Report (2019)
- [19] 한국특허, 10-2016-0177756, 수산화리튬 수용액의 제조 방법 및 이를 이용한 탄산리튬의 제조 방법
- [20] 한국특허, 10-2015-7006360, 리튬 함유 재료의 처리 방법
- [21] K. H. Lee, H. S. Jeon, S. H. Baek, S. G. Kim, Development of Flotation System for Utilization of Low Grade Lithium Ore, Mineral science and industry, 25 (2012)
- [22] B. Swain, M. S. Kim, C. K. Lee, K. W. Jung, J. C. Lee, Lithium - A Critical Metal for Clean Energy Technologies: A Comprehensive Review on Challenges and Opportunities for Securing Lithium from Primary and Secondary Resources, J. of Korean Inst. of Resources Recycling, 28, 5, pp.3-18 (2019)
- [23] K. H. Lee, H. S. Jeon, S. H. Baek, S. G. Kim, Development of Flotation System for Utilization of Low Grade Lithium Ore, Minerals and Industry (2012)
- [24] D. W. Kim, J. R. Park, N. K. Ahn, G. M. Choi, Y. H. Jin, J. K.

- Yang, A review on the recovery of the lithium carbonate powders from lithium containing substances, *Journal of the Korean Crystal Growth and Crystal Technology*, 29, 3 (2019)
- [25] K. H. Lee, H. S. Jeon, S. H. Baek, S. G. Kim, Development of Flotation System for Utilization of Low Grade Lithium Ore, *Minerals and Industry* (2012)
- [26] B. Swain, M. S. Kim, C. G. Lee, K. W. Chung, J. C. Lee, Lithium - A Critical Metal for Clean Energy Technologies: A Comprehensive Review on Challenges and Opportunities for Securing Lithium from Primary and Secondary Resources, *J. of Korean Inst. of Resources Recycling*, 28, 5, pp.3-18 (2019)
- [27] 한국특허, 10-2012-0085980, 레피돌라이트로부터 탄산리튬 제조방법
- [28] 한국특허, 10-2016-7025831, 리튬 함유 물질을 처리하기 위한 방법
- [29] 한국특허, 10-2018-7021278, 규산염 광물로부터 리튬의 회수
- [30] W. J. Lee, S. J. Yoon, C. M. Chon, C. H. Heo, G. J. Lee, B. H. Lee, C. Murat, Lithium Extraction from Smectitic Clay Occurring in Lithium-bearing Boron Deposits in Turkey, *J. Miner. Soc. Korea*, 29, 4, pp. 167-177, (2016)
- [31] 한국광물자원공사, 염수에서 리튬을 회수하는 방법에 관한 특허기술 동향 조사 (2010)
- [32] H.H Ahmed, H. Halim and M. Adel, Operating Conditions for Lithium Recovery from Natural Brines, *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 52, 12, pp.1859-1863 (2007)
- [33] J. M. Park, J. W. Jeon, M. G. Lee, Development of a new adsorbent for the recovery of lithium ions from seawater, *The*

- Korean Society for Marine Environment & Energy, 5, pp. 2524-2527 (2014)
- [34] 국제특허, PCT/KR2011/007593, 염수로부터 고순도 탄산리튬을 제조하는 방법
- [35] 한국특허, 10-2015-0078619, 리튬이 함유된 폐수를 이용한 탄산리튬의 제조방법
- [36] J. S. Kim, H. K. Park, S. D. Kim, H. S. Yu, K. I. Rhee, Recovery of Lithium and Boron from the Domestic Bitten by and Ion Exchange Method, J. of the korean inst. of Met. & Mater. 30, 5 (1992)
- [37] S. J. Soo, 리튬이차전지 재활용 기술동향, The Korean Ceramic Society, 10, pp.45-53 (2010)
- [38] H. I. Kim, J. S. Sohn, D. H. Yang, S. K. Kim, S. H. Byun, A. R. Lee, Resource recycling of large capacity lithium ion battery from electric vehicle, the Korea Society of Waste Management (2018)
- [39] Y. J. Song, Recovery of Lithium as Li_3PO_4 from Waste Water in a LIB Recycling Process, Korean J. Met. Mater, 56, 10, pp. 755-762 (2018)
- [40] H. J. Ahn, J. W. Ahn, K. W. Lee, H. T. Son, Recovery of Li from the Lithium Containing Waste Solution by D2EHPA, J. of Korean Inst. of Resources Recycling, 23, 5, pp.21-27 (2014)
- [41] K. G. Yoo, H. I. Kim, J. S. Sohn, Optimum Conditions of Dismantlement for Recovery of Valuables from Spent Lithium Primary Batteries, J. of Korean Inst. of Resources Recycling, 28, 4, pp.51-58 (2019)

- [42] 한국특허, 10-2011-0004303, 리튬 이온 2차 전지 회수 물로 부터의 탄산리튬의 제조 방법
- [43] 한국광물자원공사, 희유금속, Precious Rare Important & Industrial Metal Elements (2019)
- [44] 포스코경영연구원, 글로벌 리튬 산업 7대 이슈, POSRI 이슈리포트 (2019)

