(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년10월30일
(11) 등록번호 10-1563887
(24) 등록일자 2015년10월22일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 31/08 (2006.01) *B01J 20/20* (2006.01)
B01J 20/32 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2014-0143220
(22) 출원일자 2014년10월22일
심사청구일자 2014년10월22일
(56) 선행기술조사문헌
- Langmuir, 2004, 20, 2233-2242*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
인하대학교 산학협력단
인천광역시 남구 인하로 100, 인하대학교 (용현동)
(72) 발명자
박수진
서울특별시 강남구 역삼2동 716-1 개나리SK뷰아파트 503동 2103호
정지문
경기 부천시 원미구 도약로 146, 207동 1502호 (중동, 덕유마을아파트)
(74) 대리인
이은철

전체 청구항 수 : 총 1 항 심사관 : 이진홍

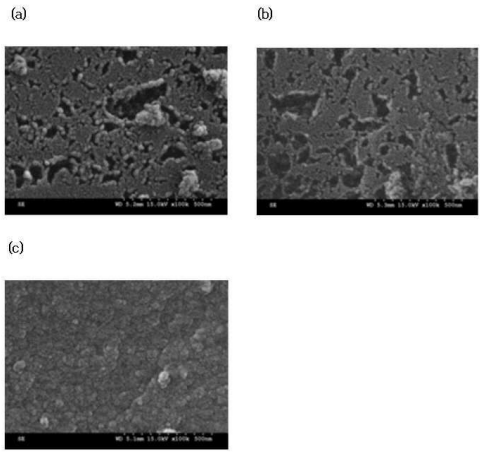
(54) 발명의 명칭 **리튬 회수용 활성탄의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 리튬 회수용 활성탄의 제조방법에 관한 것으로서, 활성탄에 산성 및 염기성 용액을 이용한 화학적 처리를 통하여 활성탄 표면에 산소 관능기를 도입함으로써, 리튬 이온과의 전기적 인력을 향상시켜 기존의 활성탄보다 리튬 이온의 흡착 효율이 향상된 활성탄을 제조하는 방법을 포함한다.

상기와 같은 본 발명에 따르면, 화학적 표면처리를 통하여 리튬 이온의 흡착 효율이 향상된 활성탄을 제공함으로써, 다양한 성분들이 용존하는 해수로부터 리튬 이온의 선택적 흡수가 가능하도록 하여 리튬과 같은 희소 금속 자원을 안정적으로 확보하고 공급하도록 하는 효과가 있다.

대 표 도 - 도1



(a) 실시예 3 (b) 실시예 5 (c) 비교예 1

명 세 서

청구범위

청구항 1

(1) 활성탄을 세척한 후, 80℃에서 24시간 동안 건조시키는 단계;

(2) 상기 (1)단계에서 건조된 활성탄을 1M KOH 용액에 침지시킨 후, 2시간 동안 교반하여 활성탄 표면에 산소 관능기를 도입하는 단계;

(3) 상기 (2)단계에서 표면개질 된 활성탄을 세척하는 단계; 및

(4) 상기 (3)단계에서 세척된 활성탄을 80℃에서 24시간 동안 건조시키는 단계를 포함하는 리튬 이온과의 흡착 능력이 향상된 리튬 회수용 활성탄의 제조방법.

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 리튬 회수용 활성탄의 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 활성탄에 염기성 용액을 이용한 화학적 처리를 통하여 활성탄 표면에 산소 관능기를 도입함으로써, 리튬 이온과의 전기적 인력을 향상시켜 기존의 활성탄보다 리튬 이온의 흡착 효율이 향상된 활성탄의 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 전 세계적으로 매장량이 극히 적은 금속중의 하나인 리튬(리튬 화합물 포함)은 일부 국가에 편재되어 있어 광물자원의 안정적 확보를 위해 다양한 자원 확보정책이 수립, 수행되고 있다. 특히, 국내 매장량이 전무한 우리나라는 리튬과 같은 희소 금속 자원의 안정적 확보를 위한 기술의 개발이 절대적으로 요구되고 있다.

[0003] 이러한 리튬의 절대적 수요의 주된 원인은 전자산업재료, 특히 이차전지재료에 많은 양의 리튬이 요구되고 있고 그 밖에 의약품, 세라믹, 핵융합 에너지원 등으로도 주목되고 있기 때문에 앞으로 그 수요는 지속적으로 증가할 것으로 예상된다.

[0004] 리튬의 전세계적 매장량을 추측해보면, 육상자원의 세계 매장량은 200~900만 톤에 불과한 것에 반해, 해수 내 용존하는 리튬의 평균 농도치는 약 17 ppm으로 매우 낮지만 전체 해수의 양을 1.36×10^{21} L로 고려했을 때, 리튬 예상 회수량은 약 2.5×10^{14} kg 로 예측한다. 따라서 리튬의 안정적인 공급을 위해서 전 세계적으로 해수 내 잔존하는 리튬 회수 기술이 개발되고 있다.

[0005] 현재 사용되고 있는 리튬분리기술은 크게 유기소재 흡착 및 리튬망간 금속산화물($LiMnO_4$)을 이용한 무기흡착법이

사용되고 있다. 유기흡착법의 경우 주로 리튬 선택성 이온교환 수지를 이용한 방법이 있으나, 이들 방법은 리튬 이온반경이 작아 혼합용액 중에서 리튬에 대한 선택성과 효율이 매우 낮고, 리튬망간 금속산화물계 흡착방법의 경우 리튬 이온 흡착율은 우수하나 소재가 분말 형태로 취급이 어렵고 공정의 적용이 매우 까다롭다.

[0006] 이에 따라 본 발명자들은 저비용의 친환경 흡착제로 사용되는 활성탄에 염기성 용액을 이용한 화학적 처리를 통하여 활성탄 표면에 산소 관능기를 도입함으로써, 리튬 이온과의 전기적 인력을 향상시켜 기존의 활성탄보다 리튬 이온의 흡착 능력이 향상된 고효율의 리튬 회수용 활성탄의 제조방법에 관한 발명을 완성하였다.

[0007] 관련 종래기술로는 대한민국 등록특허 제10-0727576호(리튬 흡착용 이온 교환 섬유 필터, 그 제조 방법 및 이를 이용한 리튬 회수 방법), 대한민국 등록특허 제10-0972140호(가수분해 및 용매교환법에 의한 리튬 망간 산화물의 제조방법 및 상기 리튬 망간 산화물을 이용한 이온교환형 리튬 흡착제 제조 방법) 등이 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명의 목적은, 활성탄에 염기성 용액을 이용한 화학적 처리를 통하여 활성탄 표면에 산소 관능기를 도입하여 리튬 이온과의 전기적 인력이 향상된 활성탄을 제조함으로써, 기존의 활성탄보다 리튬 이온의 흡착 능력이 향상된 리튬 회수용 활성탄의 제조방법을 제공함에 있다.

과제의 해결 수단

[0009] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 (1) 활성탄을 세척 후 건조시키는 단계; (2) 상기 (1)단계에서 건조된 활성탄을 0.01 내지 1 M 염기성 용액에 침지시킨 후, 30분 내지 4시간 교반하여 활성탄 표면에 산소 관능기를 도입하는 단계; (3) 상기 (2) 단계에서 표면개질 된 활성탄을 세척하는 단계; (4) 상기 (3) 단계에서 세척된 활성탄을 70 내지 100℃에서 건조시키는 단계; 를 포함하는 리튬 회수용 활성탄의 제조방법을 제공한다.

[0010] 상기 (1)단계에서 활성탄은 1g 을 사용하고, 80℃ 오븐에서 24 시간 건조하는 것을 특징으로 한다.

[0011] 상기 (2) 단계에서 염기성 용액은 KOH, K_2CO_3, NaOH 또는 Na_2CO_3 인 것을 특징으로 한다.

[0012] 상기 (2) 단계는 20 내지 30℃ 의 온도 범위에서 진행되는 것을 특징으로 한다. 상기 (4) 단계에서 건조시간은 12 내지 24 시간인 것을 특징으로 하는 리튬 회수용 활성탄의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

[0013] 상기와 같은 본 발명에 따르면, 화학적 처리를 통하여 리튬 이온과의 전기적 인력이 향상되도록 표면이 개질된 활성탄을 제조함으로써, 저비용의 친환경 흡착제인 활성탄을 이용하여 단순한 공정만으로 리튬 이온의 흡착 능력이 향상된 리튬 회수용 활성탄을 제조하여 경제적이고 효율적으로 리튬을 회수하는 기술을 제공하는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0014] 도 1은 본 발명에서 제조한 화학적 처리된 활성탄의 SEM(scanning electron microscope) 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0015] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

[0016] 본 발명은 (1) 활성탄을 세척 후 건조시키는 단계; (2) 상기 (1)단계에서 건조된 활성탄을 0.01 내지 1 M 염기성 용액에 침지시킨 후, 30분 내지 4시간 교반하여 활성탄 표면에 산소 관능기를 도입하는 단계; (3) 상기 (2) 단계에서 표면개질 된 활성탄을 세척하는 단계; (4) 상기 (3) 단계에서 세척된 활성탄을 70 내지 100℃에서 건조시키는 단계; 를 포함하는 리튬 회수용 활성탄의 제조방법을 제공한다. 상기 (1)단계에서 활성탄은 1g 을 사용하고, 80℃ 오븐에서 24 시간 건조하는 것을 특징으로 한다.

[0017] 상기 (2) 단계에서 염기성 용액은 KOH, K_2CO_3, NaOH 또는 Na_2CO_3 인 것을 특징으로 하고, 그 농도는 0.01 내지 1 M 인 것이 바람직하다. 염기성 용액의 농도가 0.01 M 미만인 경우 활성탄 표면에 도입되는 산소 관능기의 양이 적어서 바람직하지 못하고, 1 M 을 초과하는 경우 해리되어 나오는 많은 전해질이 활성탄의 표면을 부식시켜

물성이 약화되므로 바람직하지 못하다. 따라서 염기성 용액의 농도는 0.01 내지 1 M 의 범위인 것이 바람직하다.

[0018] 상기 (2)단계에서 활성탄의 표면개질을 위해서는 산성 용액을 이용할 수도 있는데, 이 때 사용될 수 있는 산성 용액의 종류는 H_3PO_4, H_2SO_4, HNO_3 및 HCl 등의 루이스 산 용액이 있다. 그러나 산성 용액을 사용할 경우 표 2의 결과에서 볼 수 있는 바와 같이 리튬 이온 흡착 효율에 있어서 일관성 있게 높은 효율을 기대하기는 어렵다. 따라서 염기성 용액을 사용하는 것이 보다 바람직하다.

[0019] 상기 (2)단계에서 염기성 용액에 활성탄을 침지시킨 후 교반하는 시간은 30분 내지 4시간이 적당하다. 30분 미만이면 반응시간이 짧아 산소관능기가 도입되기 힘들고, 4시간을 초과하면 염기성 용액에 의하여 활성탄 표면이 부식되거나 변형이 일어나 활성탄의 물성을 약화시키기 때문에 바람직하지 못하다. 따라서 염기성 용액의 처리 시간은 30분 내지 4시간의 범위를 갖는 것이 바람직하다.

[0020] 상기 (2) 단계는 20 내지 30℃ 의 온도 범위, 가장 바람직하게는 25℃에서 진행되는 것을 특징으로 한다. 상기 (4) 단계에서 건조시간은 12 내지 24 시간인 것을 특징으로 한다.

[0021] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 예시하기 위한 것으로서, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되는 것으로 해석되지는 않는 것은 당업계에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 자명할 것이다.

[0022] **실시예 1.**

[0023] 활성탄 1 g을 에탄올과 증류수에 여러번 세척하여 80℃ 오븐에서 24시간 건조하였다. 건조된 활성탄을 0.01 M H_3PO_4 용액에 침지시킨 후 0.5시간 교반하여 산 처리하였다. 산 처리한 활성탄은 80℃ 오븐에서 24시간 건조하였다.

[0024] **실시예 2.**

[0025] 상기 실시예 1과 동일하게 과정을 실시하되, H_3PO_4의 농도를 0.1 M로 하고, 침지 후 교반시간을 1시간으로 하여 활성탄을 처리한 후 표면개질 된 리튬 회수용 활성탄을 만들었다.

[0026] **실시예 3.**

[0027] 상기 실시예 1과 동일하게 과정을 실시하되, H_3PO_4의 농도를 1 M로 하고, 침지 후 교반시간을 2시간으로 하여 활성탄을 처리한 후 표면개질 된 리튬 회수용 활성탄을 만들었다.

[0028] **실시예 4.**

[0029] 상기 실시예 1과 동일하게 과정을 실시하되, 염기 처리를 실시하였으며 KOH의 농도를 0.01 M로 하고, 침지 후 교반시간을 0.5시간으로 하여 활성탄을 처리한 후 표면개질 된 리튬 회수용 활성탄을 만들었다.

[0030] **실시예 5.**

[0031] 상기 실시예 4과 동일하게 과정을 실시하되, KOH의 농도를 0.1 M로 하고, 침지 후 교반시간을 1시간으로 하여 활성탄을 처리한 후 표면개질 된 리튬 회수용 활성탄을 만들었다.

[0032] **실시예 6.**

[0033] 상기 실시예 4와 동일하게 과정을 실시하되, KOH의 농도를 1 M로 하고, 침지 후 교반시간을 2시간으로 하여 활성탄을 처리한 후 표면개질 된 리튬 회수용 활성탄을 만들었다.

[0034] **실시예 7.**

[0035] 상기 실시예 1과 동일하게 과정을 실시하되, 침지 후 교반시간을 1시간으로 하고 90℃ 오븐에서 건조하여 표면개질 된 리튬 회수용 활성탄을 만들었다.

[0036] **실시예 8.**

[0037] 상기 실시예 2와 동일하게 과정을 실시하되, 침지 후 교반시간을 2시간으로 하고 90℃ 오븐에서 건조하여 표면개질 된 리튬 회수용 활성탄을 만들었다.

[0038] **실시예 9.**

[0039] 상기 실시예 3과 동일하게 과정을 실시하되, 침지 후 교반시간을 4시간으로 하고 90℃ 오븐에서 건조하여 표면 개질 된 리튬 회수용 활성탄을 만들었다.

[0040] **실시예 10.**

[0041] 상기 실시예 4와 동일하게 과정을 실시하되, 침지 후 교반시간을 1시간으로 하고 90℃ 오븐에서 건조하여 표면 개질 된 리튬 회수용 활성탄을 만들었다.

[0042] **실시예 11.**

[0043] 상기 실시예 5와 동일하게 과정을 실시하되, 침지 후 교반시간을 2시간으로 하고 90℃ 오븐에서 건조하여 표면 개질 된 리튬 회수용 활성탄을 만들었다.

[0044] **실시예 12.**

[0045] 상기 실시예 6과 동일하게 과정을 실시하되, 침지 후 교반시간을 4시간으로 하고 90℃ 오븐에서 건조하여 표면 개질 된 리튬 회수용 활성탄을 만들었다.

[0046] **비교예 1.**

[0047] 활성탄 1 g을 에탄올과 증류수에 여러번 세척하여 80℃ 오븐에서 24시간 건조하였다.

[0048] **비교예 2.**

[0049] 활성탄 1 g을 에탄올과 증류수에 여러번 세척하여 90℃ 오븐에서 24시간 건조하였다.

표 1

본 발명에서 리튬 회수용 활성탄의 제조조건

[0050]

	산용액(M)	염기성용액(M)	처리 시간(h) (침지 후 교반시간)	건조온도(℃)
실시예 1	0.01	-	0.5	80
실시예 2	0.1	-	1	80
실시예 3	1	-	2	80
실시예 4	-	0.01	0.5	80
실시예 5	-	0.1	1	80
실시예 6	-	1	2	80
실시예 7	0.01	-	1	90
실시예 8	0.1	-	2	90
실시예 9	1	-	4	90
실시예 10	-	0.01	1	90
실시예 11	-	0.1	2	90
실시예 12	-	1	4	90
비교예 1	-	-	-	80
비교예 2	-	-	-	90

[0051] **측정예 1. 주사전자현미경 관찰**

[0052] 활성탄의 화학적 처리 이후, 표면 처리에 따른 활성탄의 표면 변화를 주사전자현미경(SEM)을 이용하여 관찰하였고, 이의 결과를 도 1에 나타내었다.

[0053] 산성 및 염기성 용액으로 화학적 처리한 활성탄은 도 1과 같이 기공구조가 증가하는 것을 볼 수 있다. 이는 산성 및 염기성 용액에 의해 활성탄 표면이 부식되어 생기는 현상으로 처리 용액의 pH가 점점 높아지고 농도가 높아질수록 활성탄의 기공이 커지면서 비표면적이 증가하므로 흡착이 일어나는 범위가 증가하여 흡착이 용이해짐을 증명한다.

[0054] **측정예 2. 원자흡수분광계 분석**

[0055] 활성탄의 화학적 처리에 따른 리튬 이온 흡착 효율을 관찰하기 위하여 약 40ppm의 리튬 수용액을 제조하고, 산 또는 염기 처리한 활성탄 125mg을 리튬 수용액 250ml에 투입한 후, 교반기를 100rpm(실시예1 내지 6, 비교예1) 및 200rpm(실시예7 내지 12, 비교예2)으로 유지시켜 24시간 교반시켜 준 후 감압 거름하여 80℃ 오븐에서 24시간 건조하였다. 활성탄을 거른 후 남아 있는 리튬 수용액의 상등액을 취하여 원자흡수분광계(AAS)를 통해 측정한 결과값을 토대로 흡착 효율식에 대입하여 리튬 이온 흡착 효율을 표 2에 나타내었다.

표 2

리튬 회수용 활성탄의 리튬 이온 흡착 효율

	리튬 이온 흡착 효율(wt%)
실시예 1	0.18
실시예 2	0.60
실시예 3	0.25
실시예 4	0.61
실시예 5	0.60
실시예 6	0.87
실시예 7	0.12
실시예 8	0.44
실시예 9	0.15
실시예 10	0.51
실시예 11	0.49
실시예 12	0.55
비교예 1	0.29
비교예 2	0.26

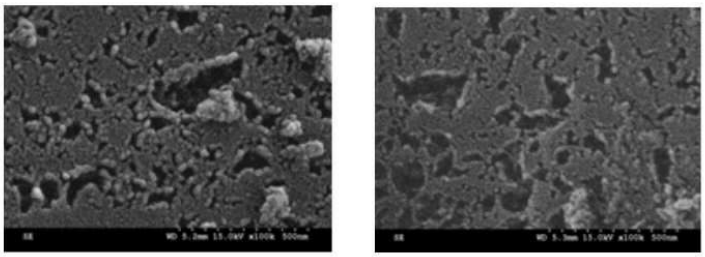
[0056]

[0057] 이상, 본 발명내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서, 이러한 구체적인 기술은 단지 바람직한 실시양태일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다. 따라서 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항들과 그것들의 등가물에 의해 정의된다고 할 것이다.

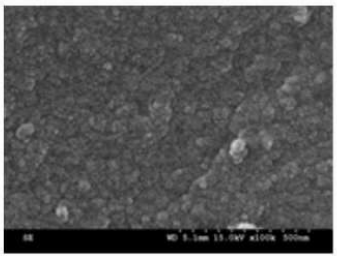
도면

도면1

(a) (b)



(c)



(a) 실시예 3 (b) 실시예 5 (c) 비교예 1