



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년02월20일
 (11) 등록번호 10-1363616
 (24) 등록일자 2014년02월10일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 C22B 3/38 (2006.01) C22B 26/12 (2006.01)
 C22B 3/44 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2011-0144771
 (22) 출원일자 2011년12월28일
 심사청구일자 2011년12월28일
 (65) 공개번호 10-2013-0076255
 (43) 공개일자 2013년07월08일
 (56) 선행기술조사문헌
 JP2008066019 A*
 JP평성10237419 A
 JP평성06279883 A
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
 재단법인 포항산업과학연구원
 경북 포항시 남구 효자동 산-32번지
 (72) 발명자
 전용
 경상북도 포항시 남구 지곡로 155, 6동 404호 (지곡동, 교수아파트)
 정기억
 경북 포항시 남구 연일읍 유강길9번길 62, 109동 905호 (대림한솔타운1차아파트)
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
 유미특허법인

전체 청구항 수 : 총 10 항

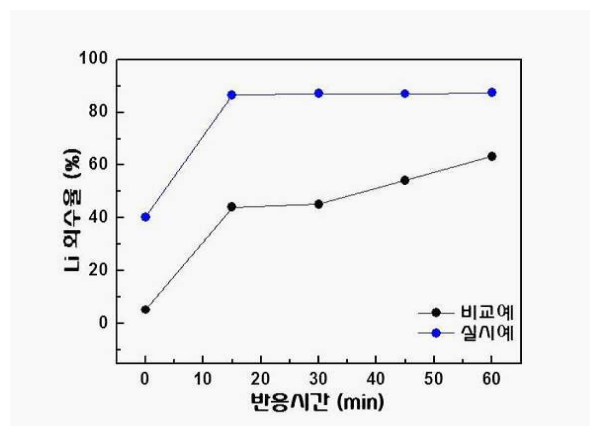
심사관 : 이학왕

(54) 발명의 명칭 **리튬 함유 용액으로부터 리튬을 경제적으로 추출하는 방법**

(57) 요약

리튬 함유 용액으로부터 리튬을 추출하는 방법에 관한 것으로, 구체적으로 리튬 함유 용액에 핵입자를 투입하는 단계; 및 상기 불균질 핵 입자가 투입된 리튬 함유 용액에 인 공급 물질을 투입하여 용존 리튬을 인산리튬으로 석출시키는 단계를 포함하는 리튬 함유 용액으로부터 리튬을 경제적으로 추출하는 방법을 제공할 수 있다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

김기영

경북 포항시 남구 새천년대로 306, 104동 202호 (효자동, 효자웰빙타운SKView아파트)

한기천

충북 청주시 흥덕구 창직로 50, 407동 1706호 (사직동, 청주푸르지오캐슬아파트)

김기홍

경북 포항시 남구 지곡로 319, 305동 304호 (지곡동, 지곡그린빌라)

송창호

인천광역시 연수구 먼우금로 69, 7동 601호 (동춘동, 대동아파트)

정소라

경북 포항시 남구 지곡로 294, 227동 502호 (지곡동, 효자그린2차아파트)

특허청구의 범위

청구항 1

리튬 함유 용액에 핵입자를 투입하는 단계; 및

상기 핵 입자가 투입된 리튬 함유 용액에 인 공급 물질을 투입하여 용존 리튬을 인산리튬으로 석출시키는 단계를 포함하고,

상기 핵입자는 입경이 40 μ m이하이고,

상기 리튬 함유 용액은 염수인 것인 리튬 함유 용액으로부터 리튬을 경제적으로 추출하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 핵입자의 투입량은 20g/L 이하인 것인 리튬 함유 용액으로부터 리튬을 경제적으로 추출하는 방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 핵입자는 입경이 25 μ m이하인 것인 리튬 함유 용액으로부터 리튬을 경제적으로 추출하는 방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 핵입자는 리튬 화합물인 것인 리튬 함유 용액으로부터 리튬을 경제적으로 추출하는 방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 핵입자는 Li_3PO_4 , Li_2CO_3 , Li_2SO_4 또는 이들의 조합인 것인 리튬 함유 용액으로부터 리튬을 경제적으로 추출하는 방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 핵입자는 MgO , MgAl_2O_4 , Al_2O_3 , 플라스틱 입자 또는 이들의 조합인 것인 리튬 함유 용액으로부터 리튬을 경제적으로 추출하는 방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 인 공급 물질은 인, 인산 또는 인산염에서 선택된 1종 이상인 것인 리튬 함유 용액으로부터 리튬을 경제적으로 추출하는 방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 인산리튬의 농도는 0.39g/L 이상인 것인 리튬 함유 용액으로부터 리튬을 경제적으로 추출하는 방법.

청구항 9

삭제

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 리튬 함유 용액의 리튬 농도는 0.1g/L 이상인 것인 리튬 함유 용액으로부터 리튬을 경제적으로 추출하는 방법.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 석출된 인산리튬을 상기 리튬 함유 용액으로부터 여과시켜 인산리튬을 추출하는 공정을 더 포함하는 것인 리튬 함유 용액으로부터 리튬을 경제적으로 추출하는 방법.

명세서

기술분야

[0001] 리튬 함유 용액으로부터 리튬을 추출하는 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 리튬은 2차전지, 유리, 세라믹, 합금, 윤활유, 제약 등 각종 산업 전반에 다양하게 사용되고 있는데, 특히 리튬 2차전지는 최근 하이브리드 및 전기 자동차의 주요 동력원으로 주목받고 있으며, 휴대폰, 노트북 등 기존의 소형 배터리 시장 또한 향후 100배 규모의 거대 시장으로 성장할 것으로 예측되고 있다.

[0003] 게다가, 범 세계적으로 이루어지고 있는 환경 규제 강화 움직임으로 인하여 가까운 미래에는 하이브리드 및 전기 자동차 산업 뿐만 아니라 전자, 화학, 에너지 등으로 그 응용 분야도 크게 확대되어 21세기 산업 전반에 걸쳐 리튬에 대한 국내외 수요가 급증할 것으로 예상되고 있다.

[0004] 이러한 리튬의 공급원은 광물(mineral), 염수(brine) 및 해수(sea water) 등이고, 이 중 광물은 스포듀민(spodumene), 페탈라이트(petalite) 및 레피돌라이트(lepidolite) 등으로서 리튬이 약 1 내지 1.5%로 비교적 많이 함유되어 있지만, 광물로부터 리튬을 추출하기 위해서는 부유선별, 고온가열, 분쇄, 산 혼합, 추출, 정제, 농축, 침전 등의 공정을 거쳐야 하기 때문에 회수 절차가 복잡하고, 고에너지 소비로 인해 비용이 많이 소비되며, 리튬을 추출하는 과정에서 산을 사용함으로써 환경 오염이 극심한 문제가 있다.

[0005] 또한, 해수에는 리튬이 총 2.5×10^{11} 톤이 용존되어 있는 것으로 알려져 있고, 흡착제가 포함된 회수장치를 해수에 투입하여 리튬을 선택적으로 흡착시킨 후 산처리하여 리튬을 추출하는 기술이 주를 이루고 있으나, 해수에 포함된 리튬의 농도가 0.17ppm에 불과하여 해수로부터 리튬을 추출하는 것은 매우 비효율적이어서 경제성이 떨어지는 문제가 있다.

[0006] 이러한 문제들로 인하여, 현재 리튬은 주로 염수로부터 추출되고 있는데, 염수는 천연의 염호(salt lake)에서 산출되고, 리튬을 비롯한 Mg, Ca, B, Na, K, SO₄ 등의 염류가 함께 용존되어 있다.

- [0007] 그리고, 상기 염수에 함유된 리튬의 농도는 약 0.3 내지 1.5g/L 정도이고, 염수에 함유된 리튬은 주로 탄산리튬의 형태로 추출되는데, 상기 탄산리튬의 용해도는 약 13g/L로서, 염수에 함유된 리튬이 모두 탄산리튬으로 변환된다고 가정하여도 염수 중 탄산리튬의 농도는 1.59 내지 7.95g/L인 바(Li_2CO_3 분자량이 74이고 Li의 원자량이 7이므로 $74 \div 14 \approx 5.3$ 이며, 따라서 리튬 농도에 5.3을 곱하면 탄산리튬의 농도를 추정할 수 있음), 따라서 상기 탄산리튬 농도의 대부분은 탄산리튬의 용해도 보다 낮기 때문에 석출된 탄산리튬이 재용해됨으로써 고액분리가 곤란하여 리튬 회수율인 매우 낮은 문제가 있다.
- [0008] 따라서, 종래에는 염수 함유 리튬을 탄산리튬 형태로 추출하기 위해서, 천연의 염호에서 염수를 펌핑하여 노지(露地)의 증발못(evaporation ponds)에 가둔 후 수개월 내지 1년 정도의 장시간에 걸쳐 자연증발시켜 리튬을 수십배로 농축시킨다음, Mg, Ca, B 등의 불순물을 침전시켜 제거하고, 탄산리튬 용해도 이상의 양이 석출되도록 하여 리튬을 회수하는 방법이 사용되어 왔다.
- [0009] 예를 들면, 중국의 특허공개공보 제1626443호에는 리튬을 함유한 농축 염수를 얻기 위하여 염수를 태양열에 증발 건조시켜 농축시키고, 여러 단계를 통해 전기투석하여 Mg의 함량이 낮고 리튬이 농축된 염수를 얻을 수 있는 리튬의 회수방법이 개시되어 있다.
- [0010] 그러나, 이러한 종래의 방법은 염수의 증발 및 농축에 많은 에너지와 시간이 소요되어 생산성이 크게 저하되고, 염수의 증발 및 농축 과정에서 리튬이 다른 불순물과 함께 염 형태로 석출되어 리튬의 손실이 발생되며, 비가 오는 우기에는 이용이 제한되는 문제가 있다. 게다가, 종래의 방법은 염수 중에 존재하는 Mg 및 Ca가 서로 혼합하여 침전됨으로 인해 다량의 슬러지가 발생하는 문제가 있다.
- [0011] 또한, B의 제거를 위해 용매 추출 공정을 사용할 때 사용되는 유기 용매에 의해 환경 오염의 문제가 발생할 수 있다.
- [0012] 용매 추출 공정 대신에 이온 교환 수지 공정을 사용하는 경우 환경적인 측면뿐만 아니라 비용적인 측면에서도 문제가 될 수 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0013] 본 발명의 일 구현예에서는 염수에 용존되어 있는 리튬을 용해도가 낮은 인산리튬을 이용하여 석출시킴으로써, 장시간에 걸친 염수의 증발 및 농축 과정이 필요 없고, 고회수율로 리튬을 경제적으로 추출할 수 있는 염수로부터 고순도의 인산리튬 추출 방법을 제공할 수 있다.

과제의 해결 수단

- [0014] 본 발명의 일 구현예에서는, 리튬 함유 용액에 핵입자를 투입하는 단계; 및 상기 핵 입자가 투입된 리튬 함유 용액에 인 공급 물질을 투입하여 용존 리튬을 인산리튬으로 석출시키는 단계를 포함하고, 상기 핵입자는 입경이 40 μm 이하인 것인 리튬 함유 용액으로부터 리튬을 경제적으로 추출하는 방법을 제공한다.
- [0015] 상기 핵입자의 투입량은 20g/L 이하일 수 있다.
- [0016] 상기 핵입자는 입경이 25 μm 이하일 수 있다.
- [0017] 상기 핵입자는 리튬 화합물일 수 있다.
- [0018] 상기 핵입자는 Li_3PO_4 , Li_2CO_3 , Li_2SO_4 또는 이들의 조합일 수 있다.
- [0019] 상기 핵입자는 MgO, MgAl_2O_4 , Al_2O_3 , 플라스틱 입자 또는 이들의 조합일 수 있다.
- [0020] 상기 인 공급 물질은 인, 인산 또는 인산염에서 선택된 1종 이상일 수 있다.
- [0021] 상기 인산리튬의 농도는 0.39g/L 이상일 수 있다.
- [0022] 상기 리튬 함유 용액은 염수일 수 있다.

- [0023] 상기 리튬 함유 용액의 리튬 농도는 0.1g/L 이상일 수 있다.
- [0024] 상기 석출된 인산리튬을 상기 리튬 함유 용액으로부터 여과시켜 인산리튬을 추출하는 공정을 더 포함할 수 있다.

발명의 효과

- [0025] 본 발명의 일 구현예에 의하면, 염수에 용존되어 있는 리튬을 용해도가 낮은 인산리튬을 이용하여 석출시킴으로써, 장시간에 걸친 염수의 증발 및 농축 과정이 필요 없이 고회수율로 리튬을 경제적으로 추출할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0026] 도 1은 핵입자를 이용한 실시예 및 핵입자를 이용하지 않은 비교예에 따른 리튬의 회수율을 나타낸 그래프이다.
- 도 2은 다른 입경의 핵입자를 이용한 실시예에 따른 리튬의 용존농도 변화를 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0027] 이하, 본 발명의 구성에 관하여 도면을 참조하여 상세히 설명한다.
- [0028] 본 발명의 일 구현예는, 리튬 함유 용액에 인 공급 물질을 투입하여 용존 리튬을 탄산리튬 대신에 인산리튬으로 석출시켜 리튬 함유 용액으로부터 리튬을 경제적이고 효율적으로 추출하는 방법을 제공할 수 있다.
- [0029] 탄산리튬(Li₂CO₃)은 용해도가 약 13g/L여서 물 속에 비교적 많은 양이 용해되는 물질에 해당하는 바, 염수와 같은 리튬 함유 용액의 경우 리튬이 0.5 내지 1.5g/L의 농도(탄산리튬으로 환산시 2.65 내지 7.95g/L)로 소량 용존되어 있기 때문에 탄산나트륨 등을 상기 리튬 함유 용액에 투입하여 탄산리튬을 생성시켜도 대부분 다시 재용해되어 리튬의 추출이 곤란하다.
- [0030] 반면에, 인산리튬(Li₃PO₄)은 용해도가 약 0.39g/L여서 탄산리튬에 비하여 용해도가 매우 낮으므로 리튬 함유 용액에 인 공급물질을 투입하여 염수와 같은 리튬 함유 용액에 소량 용존되어 있는 0.5 내지 1.5g/L 농도의 리튬(인산리튬으로 환산시 2.75 내지 16.5g/L)을 고체 상태의 인산리튬으로 용이하게 석출시켜 분리할 수 있다.
- [0031] 상기 리튬 함유 용액의 리튬 농도는 0.1g/L 이상일 수 있다. 보다 구체적으로 0.2g/L 이상 또는 0.5g/L 이상일 수 있다. 다만, 60g/L 이상인 경우는 리튬의 고농축화를 위한 비용으로 인해 경제적이지 않다.
- [0032] 이 때, 상기 인 공급 물질로 인, 인산 또는 인산염에서 선택된 1종 이상이 리튬 함유 용액에 투입되어 리튬과 반응하여 인산리튬을 생성하게 된다. 또한, 상기 인산리튬이 리튬 함유 용액에 재용해되지 않고 고체 상태로 석출되기 위해서는 그 농도가 0.39g/L 이상이어야 함은 당연하다.
- [0033] 상기 인산염의 구체적인 예로는, 인산칼륨, 인산나트륨, 인산암모늄(구체적인 예를 들어, 상기 암모늄은 (NR₄)₃PO₄일 수 있으며, 상기 R은 독립적으로 수소, 중수소, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 알킬기일 수 있음) 등이다.
- [0034] 보다 구체적으로 상기 인산염은 1인산칼륨, 2인산칼륨, 3인산칼륨, 1인산소다, 2인산소다, 3인산소다, 인산알루미늄, 인산아연, 폴리인산암모늄, 소듐헥사메타포스페이트, 1인산칼슘, 2인산칼슘, 3인산칼슘 등일 수 있다.
- [0035] 상기 인 공급 물질은 수용성일 수 있다. 상기 인 공급 물질이 수용성인 경우 상기 리튬 함유 용액에 포함된 리튬과 반응이 용이할 수 있다.
- [0036] 그리고, 상기 석출된 인산리튬은 여과에 의해 상기 리튬 함유 용액으로부터 분리되어 추출될 수 있다.
- [0037] 본 발명의 일 구현예에서는 리튬 함유 용액에 핵입자를 투입하는 단계; 및 상기 핵 입자가 투입된 리튬 함유 용액에 인 공급 물질을 투입하여 용존 리튬을 인산리튬으로 석출시키는 단계를 포함하고, 상기 핵입자는 입경이 40 μ m 이하인 것인 리튬 함유 용액으로부터 리튬을 경제적으로 추출하는 방법을 제공할 수 있다.
- [0038] 상기 핵입자는 균질 핵입자일 수도 있다. 또는 상기 핵입자는 불균질 핵입자일 수도 있다. 상기 핵입자의 형태는 제한되지 않는다.

- [0039] 상기 핵입자는 입경이 40 μ m 이하일 수 있다. 보다 구체적으로 상기 핵입자는 입경이 25 μ m 이하 또는 15 μ m 이하일 수 있다. 상기 입경은 평균 입경일 수 있다. 또한, 상기 입경이 작을수록 인산리튬 추출 효율이 좋을 수 있으나, 상기 범위에 제한되는 것은 아니다.
- [0040] 상기 핵입자의 투입량은 20g/L 이하일 수 있다. 상기 범위를 만족하는 경우 효과적으로 리튬을 추출할 수 있다.
- [0041] 또한, 상기 핵입자는 상기 리튬 함유 용액에 대해 불용성일 수 있다.
- [0042] 상기 핵입자의 존재로 인해 상기 리튬 함유 용액으로부터 인산리튬을 석출시키는 효율이 보다 좋아질 수 있다. 이는 상기 핵입자가 리튬 함유 용액 내에서 인산리튬이 석출될 때의 활성화 에너지를 낮추어 줄 수 있기 때문이다.
- [0043] 상기 핵입자는 리튬 화합물일 수 있다. 다만, 상기 핵입자는 종류에 제한되지 않는다. 예를 들어, 금속 입자, 무기 화합물 입자, 유기 화합물 입자 등이 모두 가능하다.
- [0044] 보다 구체적인 예를 들어, 상기 핵입자는 Li₃PO₄, Li₂CO₃, Li₂SO₄ 또는 이들의 조합일 수 있다. 또 다른 예를 들어, 상기 핵입자는 MgO, MgAl₂O₄, Al₂O₃, 플라스틱 입자 또는 이들의 조합일 수 있다.
- [0045] 다만, 인산리튬을 석출 시킬 때 상기 핵입자가 불순물로 존재할 수 있기 때문에 목적물인 인산리튬 자체를 핵입자로 사용하는 것이 좋다.
- [0046] 상기 리튬 함유 용액에 투입된 핵입자의 함량은 전체 리튬 함유 용액에 대해 0.05g/L 이하일 수 있다.
- [0047] 또한, 상기 리튬 함유 용액에 인 공급 물질을 투입하여 용존 리튬을 인산리튬으로 석출시켜 리튬 함유 용액으로부터 리튬을 경제적으로 추출하는 단계는 상온에서 수행될 수 있다. 보다 구체적으로는 20℃이상, 30℃이상, 50℃이상 또는 90℃이상에서 수행될 수 있다.
- [0048] 본 명세서에서 상온은 일정한 온도를 의미하는 것이 아니며, 외부적인 에너지의 부가 없는 상태의 온도를 의미한다. 따라서, 장소, 시간에 따라 상온은 변화될 수 있다.
- [0049] 또한, 상기 리튬 함유 용액은 염수 일 수 있다.
- [0050] 이하, 본 발명의 실시예에 대하여 도면을 참조하여 상세히 설명한다. 다만, 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위해 기재한 것일 뿐 본 발명은 이에 한정되지 않는다.
- [0051] **[비교예]**
- [0052] 리튬 이온이 0.917g/L 농도로 용존되어 있는 리튬 함유 용액에 인산나트륨을 7.217g/L의 농도로 투입한 후, 리튬 함유 용액의 온도를 90℃까지 승온시켜 15 내지 60분 동안 유지하며 반응시켰다.
- [0053] 상기 반응이 완료된 후, 상기 리튬 함유 용액을 여과하여 석출된 인산리튬을 분리시킨 후 남은 여과액을 채취하여 리튬의 농도를 측정하였다.
- [0054] **[실시예 1: 핵입자로 인산리튬을 사용]**
- [0055] 리튬 이온이 0.917g/L 농도로 용존되어 있는 리튬 함유 용액에 핵입자로서 인산리튬을 소량(2g/L) 투입한 후 인산나트륨을 7.217g/L의 농도로 투입하였다. 이후, 온도를 90℃까지 승온 시켜 15 내지 60분 동안 유지하며 반응시켰다. 상기 반응이 완료된 후, 여과하여 석출된 인산리튬을 분리시킨 후 남은 여액을 채취하여 리튬의 농도를 측정하였다.
- [0056] 상기 투입된 핵입자인 인산리튬의 평균 입경은 6 μ m 였다.
- [0057] 도 1은 핵입자를 이용한 실시예 1 및 핵입자를 이용하지 않은 비교예에 따른 리튬의 회수율을 나타낸 그래프이다.
- [0058] 도 1에 나타난 바와 같이, 인산나트륨을 투입하기 전 핵입자(예를 들어, 불균질 핵 입자)으로서 인산리튬을 소량(2g) 투입한 경우 여액 중 리튬 농도가 급격히 감소하며, 반응 시간이 15분을 경과한 후부터는 여액 중 리튬

의 농도가 119mg/L로 감소한 후 유지되어 염수에 용존되어 있는 리튬의 87% 정도가 인산 리튬으로 석출되어 분리됨을 알 수 있다.

[0059] 따라서, 불균질 핵으로서 인산리튬 또는 기타 불용성 리튬화합물을 투입하면 리튬의 석출율을 향상시킬 수 있음을 알 수 있다.

[0060] [실시예 2: 다양한 입경의 핵입자 사용]

[0061] 하기 표 1과 같이 각 원소의 염화물을 사용하여 염수의 조성과 유사한 조성의 인공염수를 제조하였다.

표 1

[0062]	단위 (g/L)	Li	Na	K
	리튬 함유 용액	0.965	122.0	45.7

[0063] 리튬 이온이 0.951g/L 농도로 용존되어 있는 리튬 함유 용액에 핵입자로서 평균 입경이 다른 인산리튬을 20g/L 투입한 후 인산나트륨을 7.217g/L의 농도로 투입하였다. 이후, 상온에서 상기 반응이 완료된 후, 여과하여 석출된 인산리튬을 분리시킨 후 남은 여액을 채취하여 리튬의 농도를 측정하였다.

[0064] 투입된 핵입자의 평균입도는 각각 13.640 μ m, 25.234 μ m, 37.415 μ m였다.

[0065] 도 2은 다른 입경의 핵입자를 이용한 실시예에 따른 리튬의 용존농도 변화를 나타낸 그래프이다.

[0066] 도 2에 나타난 바와 같이, 인산나트륨을 투입하기 전 입자의 평균입도가 다른 핵입자로서 인산리튬을 10g/L로 투입한 경우 여액 중 리튬 농도가 모두 감소하나, 반응시간 65시간에 핵입자의 입도가 13.640 μ m일 때, 0.179g/L까지, 25.234 μ m일 때, 0.302g/L까지, 핵입자의 입도가 37.415 μ m일 때, 0.412g/L까지 감소한다.

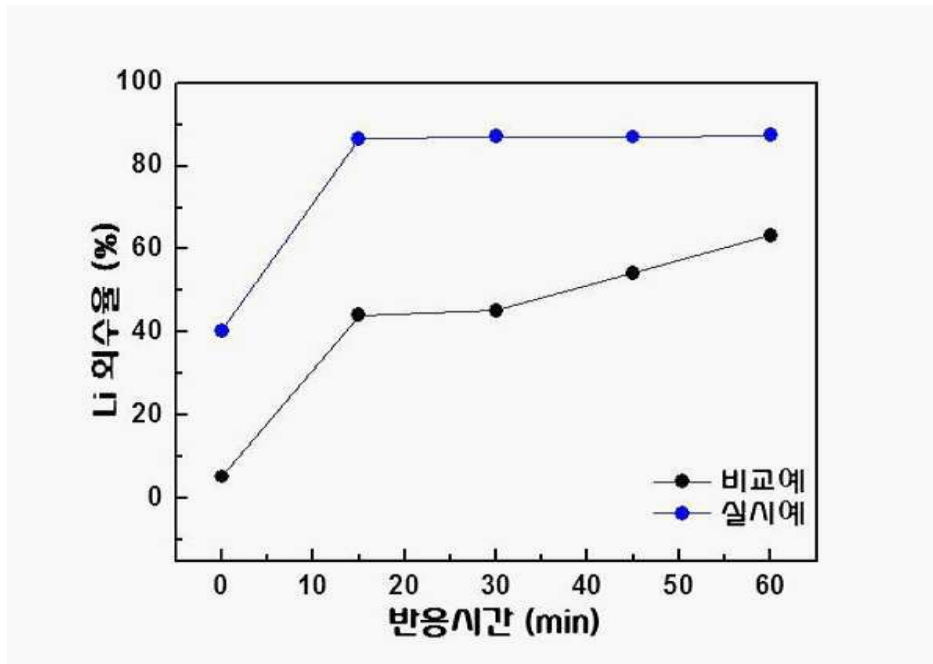
[0067] 즉, 리튬 회수율은 핵입자의 입도가 13.640 μ m일 때, 81.4%, 핵입자의 입도가 25.234 μ m일 때, 68.7%, 37.415 μ m일 때, 57.3%이다.

[0068] 따라서, 인산리튬을 핵입자로 첨가할 때, 입도를 작게 함으로써 리튬의 석출율을 향상시킬 수 있음을 알 수 있다.

[0069] 이상에서 본 발명의 바람직한 실시예들에 대하여 상세하게 설명하였지만 본 발명의 권리 범위는 이에 한정되는 것은 아니고 다음의 청구 범위에서 정의하고 있는 본 발명의 기본 개념을 이용한 당업자의 여러 변형 및 개량 형태 또한 본 발명의 권리 범위에 속하는 것이다.

도면

도면1



도면2

