



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년10월23일
(11) 등록번호 10-1321070
(24) 등록일자 2013년10월16일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
CO1B 25/30 (2006.01) *CO1D 15/00* (2006.01)
BO1D 21/02 (2006.01) *HO1M 4/58* (2010.01)
 (21) 출원번호 10-2011-0067920
 (22) 출원일자 2011년07월08일
 심사청구일자 2011년07월08일
 (65) 공개번호 10-2012-0063424
 (43) 공개일자 2012년06월15일
 (30) 우선권주장
 1020100124089 2010년12월07일 대한민국(KR)
 (56) 선행기술조사문헌
 JP2003326251 A*
 KR101026566 B1
 Topics in Current Chemistry, Vol.124,
 p.91-133*
 Desalination, Vol.164, p.173-188*
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
재단법인 포항산업과학연구원
 경북 포항시 남구 효자동 산-32번지
 (72) 발명자
전웅
 경상북도 포항시 남구 지곡동 교수아파트 6동 40
 4호
권오준
 경상북도 포항시 남구 지곡동 7동 603호
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
유미특허법인

전체 청구항 수 : 총 6 항

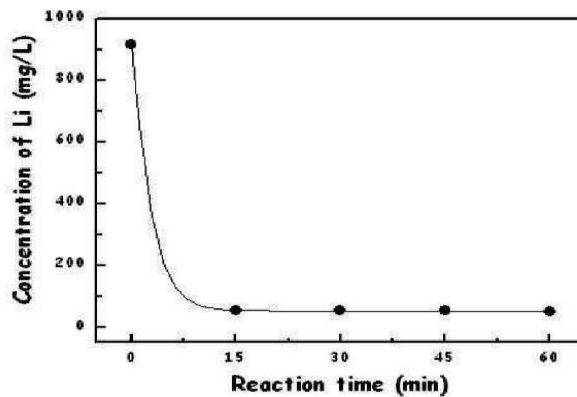
심사관 : 이승주

(54) 발명의 명칭 **염수로부터 고순도의 인산리튬 추출 방법**

(57) 요약

염수로부터 고순도의 인산리튬 추출 방법에 관한 것으로, 염수에 수산화 음이온을 투입하여 상기 염수에 함유된 마그네슘, 붕소 또는 칼슘을 포함하는 불순물을 침전시켜 제거하는 단계와; 상기 불순물이 제거되고 남은 여액에 인 공급 물질을 투입하여 상기 염수에 함유된 리튬을 인산리튬으로 석출시키는 단계;를 포함하는 염수로부터 고순도의 인산리튬 추출 방법을 제공하여, 장시간에 걸친 염수의 증발 및 농축 과정 없이, 고회수율로 리튬을 경제적으로 추출할 수 있다.

대표도 - 도6



(72) 발명자

손진균

경상북도 포항시 남구 지곡동 교수아파트 9동 603호

김기홍

경상북도 포항시 남구 지곡동 그린빌라 305동 304호

송창호

인천 연수구 동춘동 대동아파트 7동 601호

한기천

충북 청주시 흥덕구 사창동 사창대원칸타빌아파트 102동 1301호

김기영

경기 용인시 기흥구 중동 동백 아이파크 102동 502호

특허청구의 범위

청구항 1

염수에 수산화 음이온을 투입하여 상기 염수에 함유된 마그네슘, 붕소 또는 칼슘을 포함하는 불순물을 침전시켜 제거하는 단계와;

상기 불순물이 제거되고 남은 여액에 인 공급 물질을 투입하여 상기 염수에 함유된 리튬을 인산리튬으로 석출시키는 단계;를 포함하고,

상기 염수에 수산화 음이온을 투입하여 상기 염수에 함유된 마그네슘, 붕소 또는 칼슘을 포함하는 불순물을 침전시켜 제거하는 단계는;

상기 염수에 수산화 음이온을 투입하여 상기 염수에 함유된 마그네슘, 붕소 및 칼슘을 포함하는 불순물을 침전시켜 제거하는 단계이고,

상기 염수에 수산화 음이온을 투입하여 상기 염수에 함유된 마그네슘, 붕소 및 칼슘을 포함하는 불순물을 침전시켜 제거하는 단계는,

상기 염수에 수산화 음이온을 투입하여 상기 마그네슘을 수산화 마그네슘으로 생성하는 공정과,

상기 수산화 마그네슘에 붕소를 흡착시켜 상기 마그네슘과 붕소를 공침시킨 후 상기 공침된 마그네슘과 붕소를 회수하는 공정과,

상기 마그네슘과 붕소가 제거되고 남은 여액의 pH를 12이상으로 유지시켜 칼슘을 침전시키는 공정을 포함하는 것인 염수로부터 고순도의 인산리튬 추출 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 불순물이 제거되고 남은 여액에 인 공급 물질을 투입하여 상기 염수에 함유된 리튬을 인산리튬으로 석출시키는 단계;는,

상온 이상의 온도에서 수행되는 것인 염수로부터 고순도의 인산리튬 추출 방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 수산화 음이온은 수산화 나트륨의 음이온인 것인 염수로부터 고순도의 인산리튬 추출 방법.

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 염수에 수산화 음이온을 투입하여 상기 마그네슘을 수산화 마그네슘으로 생성하는 공정은,

상기 염수에 수산화 음이온을 투입하여 상기 염수의 pH를 8.5 내지 10.5로 유지시키며 상기 마그네슘을 수산화

마그네슘으로 생성하는 공정이고,

상기 수산화 마그네슘에 붕소를 흡착시켜 상기 마그네슘과 붕소를 공침시킨 후 상기 공침된 마그네슘과 붕소를 회수하는 공정은,

상기 pH가 8.5 내지 10.5로 유지되는 상기 수산화 마그네슘을 포함하는 염수 내 붕소를 상기 수산화 마그네슘에 흡착시켜 상기 마그네슘과 붕소를 공침시킨 후 상기 공침된 마그네슘과 붕소를 회수하는 공정이고,

상기 염수에 수산화 음이온을 투입하여 상기 염수의 pH를 8.5 내지 10.5로 유지시키며 상기 마그네슘을 수산화 마그네슘으로 생성하는 공정;과 상기 pH가 8.5 내지 10.5로 유지되는 상기 수산화 마그네슘을 포함하는 염수 내 붕소를 상기 수산화 마그네슘에 흡착시켜 상기 마그네슘과 붕소를 공침시킨 후 상기 공침된 마그네슘과 붕소를 회수하는 공정은 동시에 수행되는 것인 염수로부터 고순도의 인산리튬 추출 방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 불순물이 제거되고 남은 여액에 인 공급 물질을 투입하여 상기 염수에 함유된 리튬을 인산리튬으로 석출시키는 단계;이후,

상기 석출된 인산리튬을 여과 후 세정하여 고순도의 분말로 회수하는 단계를 더 포함하는 것인 염수로부터 고순도의 인산리튬 추출 방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 마그네슘과 붕소가 제거되고 남은 여액의 pH를 12이상으로 유지시켜 칼슘을 침전시키는 공정은 수산화 음이온이나 탄산 음이온을 단독 또는 혼합으로 투입시켜 칼슘을 수산화 칼슘 또는 탄산칼슘으로 석출시키는 공정인 것인 염수로부터 고순도의 인산리튬 추출 방법.

명세서

기술분야

[0001] 염수로부터 고순도의 인산리튬 추출 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(Li₂CO₃ 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 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 1년이상의 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 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.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0011] 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

- [0012] 본 발명의 일 구현예에서는, 염수에 수산화 음이온을 투입하여 상기 염수에 함유된 마그네슘, 붕소 또는 칼슘을 포함하는 불순물을 침전시켜 제거하는 단계와; 상기 불순물이 제거되고 남은 여액에 인 공급 물질을 투입하여 상기 염수에 함유된 리튬을 인산리튬으로 석출시키는 단계를 포함하는 염수로부터 고순도의 인산리튬 추출 방법을 제공한다.
- [0013] 상기 불순물이 제거되고 남은 여액에 인 공급 물질을 투입하여 상기 염수에 함유된 리튬을 인산리튬으로 석출시키는 단계는, 상온 이상의 온도에서 수행될 수 있다.
- [0014] 상기 수산화 음이온은 수산화 나트륨의 음이온일 수 있다.
- [0015] 상기 염수에 수산화 음이온을 투입하여 상기 염수에 함유된 마그네슘, 붕소 또는 칼슘을 포함하는 불순물을 침전시켜 제거하는 단계는; 상기 염수에 수산화 음이온을 투입하여 상기 염수에 함유된 마그네슘, 붕소 및 칼슘을 포함하는 불순물을 침전시켜 제거하는 단계일 수 있다.
- [0016] 상기 염수에 수산화 음이온을 투입하여 상기 염수에 함유된 마그네슘, 붕소 및 칼슘을 포함하는 불순물을 침전시켜 제거하는 단계는, 상기 염수에 수산화 음이온을 투입하여 상기 마그네슘을 수산화 마그네슘으로 생성하는 공정과, 상기 수산화 마그네슘에 붕소를 흡착시켜 상기 마그네슘과 붕소를 공침시킨 후 상기 공침된 마그네슘과 붕소를 회수하는 공정과, 상기 마그네슘과 붕소가 제거되고 남은 여액의 pH를 12이상으로 유지시켜 칼슘을 침전

시키는 공정을 포함할 수 있다.

- [0017] 상기 염수에 수산화 음이온을 투입하여 상기 마그네슘을 수산화 마그네슘으로 생성하는 공정은, 상기 염수에 수산화 음이온을 투입하여 상기 염수의 pH를 8.5 내지 10.5로 유지시키며 상기 마그네슘을 수산화 마그네슘으로 생성하는 공정이고, 상기 수산화 마그네슘에 붕소를 흡착시켜 상기 마그네슘과 붕소를 공침시킨 후 상기 공침된 마그네슘과 붕소를 회수하는 공정은, 상기 pH가 8.5 내지 10.5로 유지되는 상기 수산화 마그네슘을 포함하는 염수 내 붕소를 상기 수산화 마그네슘에 흡착시켜 상기 마그네슘과 붕소를 공침시킨 후 상기 공침된 마그네슘과 붕소를 회수하는 공정이고, 상기 염수에 수산화 음이온을 투입하여 상기 염수의 pH를 8.5 내지 10.5로 유지시키며 상기 마그네슘을 수산화 마그네슘으로 생성하는 공정;과 상기 pH가 8.5 내지 10.5로 유지되는 상기 수산화 마그네슘을 포함하는 염수 내 붕소를 상기 수산화 마그네슘에 흡착시켜 상기 마그네슘과 붕소를 공침시킨 후 상기 공침된 마그네슘과 붕소를 회수하는 공정은 동시에 수행될 수 있다.
- [0018] 상기 불순물이 제거되고 남은 여액에 인 공급 물질을 투입하여 상기 염수에 함유된 리튬을 인산리튬으로 석출시키는 단계;이후, 상기 석출된 인산리튬을 여과 후 세정하여 고순도의 분말로 회수하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0019] 상기 마그네슘과 붕소가 제거되고 남은 여액의 pH를 12이상으로 유지시켜 칼슘을 침전시키는 공정은 수산화 음이온이나 탄산 음이온을 단독 또는 혼합으로 투입시켜 칼슘을 수산화 칼슘 또는 탄산칼슘으로 석출시키는 공정일 수 있다.

발명의 효과

- [0020] 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

- [0021] 도 1은 염수의 pH에 따른 수산화 마그네슘의 표면전하의 변화를 나타낸 그래프이다.
- 도 2는 NaOH 투입량에 따른 여과액 중 마그네슘 이온의 농도 변화를 나타낸 그래프이다.
- 도 3은 NaOH 투입량에 따른 여과액 중 붕소 이온의 농도 변화를 나타낸 그래프이다.
- 도 4는 NaOH 투입량에 따른 여과액 중 리튬 이온의 농도 변화를 나타낸 그래프이다.
- 도 5는 NaOH 투입량에 따른 여과액 중 칼슘 이온의 농도 변화를 나타낸 그래프이다.
- 도 6은 리튬을 인산리튬으로 석출시 반응시간에 따른 염수 중 리튬의 농도를 나타낸 그래프이다.
- 도 7는 리튬을 인산리튬으로 석출시 반응시간 및 온도에 따른 염수 중 리튬의 농도를 나타낸 그래프이다.
- 도 8은 리튬을 탄산리튬으로 석출시 반응시간에 따른 여액중 인산리튬의 농도를 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0022] 이하, 본 발명의 구성에 관하여 도면을 참조하여 상세히 설명한다.
- [0023] 본 발명의 일 구현예는, 염수에 인 공급 물질을 투입하여 용존 리튬을 탄산리튬 대신에 인산리튬으로 석출시켜 리튬 함유 용액으로부터 리튬을 경제적이고 효율적으로 추출하는 방법을 제공할 수 있다.
- [0024] 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.
- [0025] 반면에, 인산리튬(Li₃PO₄)은 용해도가 약 0.39g/L여서 탄산리튬에 비하여 용해도가 매우 낮으므로 염수와 같은 리튬 함유 용액에 인 공급물질을 투입하여 소량 용존되어 있는 0.5 내지 1.5g/L 농도의 리튬(인산리튬으로 환산

시 2.75 내지 16.5g/L)을 고체 상태의 인산리튬으로 용이하게 석출시켜 분리할 수 있다.

- [0026] 상기 염수 내 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 위해 많은 시간이 소요됨으로 경제적이지 않다.
- [0027] 이 때, 상기 인 공급 물질로 인, 인산 또는 인산염에서 선택된 1종 이상이 염수에 투입되어 리튬과 반응하여 인산리튬을 생성하게 된다. 또한, 상기 인산리튬이 리튬 함유 용액에 재용해되지 않고 고체 상태로 석출되기 위해서는 그 농도(상기 염수 내 용존 농도)가 0.39g/L 이상이어야 함은 당연하다.
- [0028] 다만, 인 공급 물질이 리튬 함유 용액의 pH를 변화할 수 있는 화합물인 경우(예를 들어, 인산), 용액의 pH가 낮아지면 석출된 인산리튬이 재용해될 수 있기 때문에 이를 방지하기 위하여 수산화 이온을 함께 사용할 수 있다.
- [0029] 상기 인산염의 구체적인 예로는, 인산칼륨, 인산나트륨, 인산암모늄(구체적인 예를 들어, 상기 암모늄은 $(NR_4)_3PO_4$ 일 수 있으며, 상기 R은 독립적으로 수소, 중수소, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 알킬기일 수 있음) 등이다.
- [0030] 보다 구체적으로 상기 인산염은 1인산칼륨, 2인산칼륨, 3인산칼륨, 1인산소다, 2인산소다, 3인산소다, 인산알루미늄, 인산아연, 폴리인산암모늄, 소디움헥사메타포스페이트, 1인산칼슘, 2인산칼슘, 3인산칼슘 등일 수 있다.
- [0031] 상기 인 공급 물질은 수용성일 수 있다. 상기 인 공급 물질이 수용성인 경우 상기 염수에 포함된 리튬과 반응이 용이할 수 있다.
- [0032] 그리고, 상기 석출된 인산리튬은 여과에 의해 상기 염수로부터 분리되어 추출될 수 있다.
- [0033] 또한, 상기 염수에 인 공급 물질을 투입하여 용존 리튬을 인산리튬으로 석출시켜 염수로부터 리튬을 경제적으로 추출하는 단계는 상온에서 수행될 수 있다. 보다 구체적으로는 20℃ 이상, 30℃ 이상, 50℃ 이상 또는 90℃ 이상에서 수행될 수 있다.
- [0034] 본 명세서에서 상온은 일정한 온도를 의미하는 것이 아니며, 외부적인 에너지의 부가 없는 상태의 온도를 의미한다. 따라서, 장소, 시간에 따라 상온은 변화될 수 있다.
- [0035] [불순물 침전 제거 단계]
- [0036] 본 발명의 일 구현예에서는, 염수에 수산화 음이온을 투입하여 상기 염수에 함유된 마그네슘, 붕소 또는 칼슘을 포함하는 불순물을 침전시켜 제거하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0037] 상기 수산화 음이온은 구체적인 예를 들어, 수산화 나트륨, 수산화 칼륨, 수산화 암모늄(구체적인 예를 들어, 상기 암모늄은 $(NR_4)_3OH$ 일 수 있으며, 상기 R은 독립적으로 수소, 중수소, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 알킬기일 수 있음) 등으로부터 얻어질 수 있다. 보다 구체적으로 수산화 나트륨의 음이온일 수 있다.
- [0038] 보다 구체적으로 상기 수산화 음이온은 양이온의 용해도가 매우 높아 상기 리튬의 추출 시 부산물로 석출되지 않는 수산화염의 음이온일 수 있다.
- [0039] 상기 염수에 수산화 음이온을 투입하여 상기 염수에 함유된 마그네슘, 붕소 또는 칼슘을 포함하는 불순물을 침전시켜 제거하는 단계는; 상기 염수에 수산화 음이온을 투입하여 상기 염수에 함유된 마그네슘, 붕소 및 칼슘을 포함하는 불순물을 침전시켜 제거하는 단계일 수 있다.
- [0040] 상기 염수에 수산화 음이온을 투입하여 상기 염수에 함유된 마그네슘, 붕소 및 칼슘을 포함하는 불순물을 침전시켜 제거하는 단계는, 상기 염수에 수산화 음이온을 투입하여 상기 마그네슘을 수산화 마그네슘으로 생성하는 공정과, 상기 수산화 마그네슘에 붕소를 흡착시켜 상기 마그네슘과 붕소를 공침시킨 후 상기 공침된 마그네슘과 붕소를 회수하는 공정과, 상기 마그네슘과 붕소가 제거되고 남은 여액의 pH를 12이상으로 유지시켜 칼슘을 침전시키는 공정을 포함할 수 있다.
- [0041] 상기 수산화 음이온을 투입하여 상기 수산화 마그네슘을 생성하는 공정과, 상기 수산화 마그네슘에 붕소를 흡착시켜 상기 마그네슘과 붕소를 공침시키는 공정은 마그네슘의 양에 따라 동시에 또는 개별적으로 수행될 수 있다.
- [0042] 즉, 충분한 양의 수산화 마그네슘이 생성될 수 있어, 생성된 수산화 마그네슘이 대부분의 붕소를 흡착시킬 수 있는 경우라면 상기 두 개의 공정을 동시에 수행할 수 있으나, 충분한 양의 수산화 마그네슘이 생성될 수 없는

경우라면, 상기 두 개의 공정을 별도로 수행할 수 있다.

- [0043] 구체적인 예를 들어, 본 발명의 일 구현예는 Mg, B 및 Ca가 포함된 리튬 함유 염수에 수산화 음이온(예를 들어, NaOH)을 투입하여 상기 마그네슘을 수산화 마그네슘으로 생성할 수 있다.
- [0044] 이때 상기 수산화 음이온(예를 들어, NaOH)이 투입된 염수의 pH를 8.5 내지 10.5로 유지시켜 붕소(예를 들어, 붕소 이온)을 상기 수산화 마그네슘에 흡착시켜 마그네슘과 붕소를 공침시킬 수 있다.
- [0045] 상기 과정은 동시에 수행될 수 있다.
- [0046] 중성에 가까운 염수의 pH를 8.5 내지 10.5의 범위로 증가시키기 위하여 수산화 음이온(예를 들어, NaOH)을 투입하여 염수 용존 마그네슘을 난용성인 수산화 마그네슘으로 석출시킬 수 있다. 상기 수산화 마그네슘은 용해도가 0.009g/L로서 용해도가 매우 작은 물질이고, pH가 8이상인 염기성 용액에서 용이하게 석출되는 특성이 있다.
- [0047] 또한, 상기 염수의 pH를 8.5 내지 10.5로 유지하여 붕소(예를 들어, 붕소 이온)를 상기 생성된 수산화 마그네슘의 표면에 흡착시켜 마그네슘과 붕소를 동시에 공침시킬 수 있다.
- [0048] 이를 위해 수산화 마그네슘의 표면전하를 이용할 수 있다.
- [0049] 상기 수산화 마그네슘의 표면전하는 용액의 pH에 따라 크게 변화하며, 수산화 마그네슘의 표면전하가 양(+)이면 염수 중에 $H_2BO_3^-$ 또는 HBO_3^{2-} 등의 음이온으로 존재하는 붕소 이온이 상기 수산화 마그네슘의 표면에 흡착됨으로써 염수 용존 마그네슘과 붕소를 동시에 추출하여 제거할 수 있지만, 상기 수산화 마그네슘의 표면전하가 음(-)이면 음전하를 띤 상기 붕소 이온이 수산화 마그네슘에 흡착되지 않는다.
- [0050] 상기 염수의 pH가 8.5 미만이면 상대적으로 낮은 pH로 인하여 염수 용존 마그네슘이 수산화 마그네슘으로 충분히 석출되지 않아 붕소의 흡착률이 저하될 수 있으며, 상기 pH가 10.5를 초과하게 되면 도 1에 도시된 바와 같이 수산화 마그네슘의 표면전하가 음(-)으로 대전되어 붕소 음이온이 흡착되지 못하며, 오히려 염수 중 양이온으로 존재하는 리튬 이온이 흡착되게 되므로, 리튬이 손실되어 리튬의 회수율이 감소할 수 있다.
- [0051] 상기 마그네슘과 붕소를 공침시켜 동시에 추출하기 위하여, 염수에 수산화 음이온(예를 들어, NaOH)을 단계적으로 투입하여 염수의 pH를 8.5 내지 10.5로 유지시킬 수 있다.
- [0052] 이를 위하여 먼저 중성에 가까운 염수에 수산화 음이온(예를 들어, NaOH)을 적정량 첨가하여 pH를 8.5 내지 10.5의 범위로 유지하여 붕소(예를 들어, 붕소 이온)를 수산화 마그네슘의 표면전하에 흡착하여 염수에 용존된 대부분의 마그네슘과 붕소를 공침시킬 수 있다.
- [0053] 이후, 상기 대부분의 마그네슘과 붕소가 공침되고 남은 여액에 잔류하고 있는 나머지 마그네슘과 붕소를 추가로 공침시키기 위하여 다시 수산화 음이온(예를 들어, NaOH)을 상기 여액에 첨가하여 pH를 8.5 내지 10.5로 유지시켜 잔여 마그네슘과 붕소를 추가로 공침시킬 수 있다.
- [0054] 이와 같이, 수산화 음이온(예를 들어, NaOH)을 단계적으로 투입하는 이유는 수산화 음이온(예를 들어, NaOH)을 1번에 다량 투입하여 염수에 용존되어 있는 모든 마그네슘과 붕소를 침전시키고자 하는 경우에는 염수의 pH를 8.5 내지 10.5의 범위로 유지시키기가 곤란하여 마그네슘과 붕소의 공침 효율이 저하되고, 리튬의 손실이 발생할 수 있기 때문이다.
- [0055] 상기 붕소가 흡착되어 침전된 수산화 마그네슘과 염수를 분리시키기 위해 여과를 실시하여 마그네슘과 붕소가 동시에 회수되고 남은 여액이 얻어진다.
- [0056] 상기 마그네슘과 붕소가 제거되고 남은 여액에 수산화 음이온 또는 탄산 음이온(예를 들어, NaOH 또는 탄산염을 단독 또는 혼합)을 투입하여 상기 여액의 pH를 12이상으로 유지시켜 칼슘을 침전시킬 수 있다.
- [0057] 이 때, 사용되는 수산화 음이온 또는 탄산 음이온의 종류에 따라 수산화 칼슘 또는 탄산칼슘이 침전될 수 있다.
- [0058] 만약, 상기 붕소가 흡착되어 침전된 수산화 마그네슘과 염수를 분리시키기 위해 여과를 실시하는 단계를 생략하고 칼슘을 제거하기 위해 pH를 12 이상으로 유지하는 경우, 염수의 pH가 8.5 내지 10.5의 범위를 벗어나게 되기 때문에 수산화 마그네슘의 표면전하가 음(-)으로 변경되어 상기 수산화 마그네슘의 표면에 흡착되었던 붕소가 탈락되고 대신에 양이온인 리튬 이온이 흡착되어 붕소의 회수율이 저하됨과 동시에 리튬의 손실이 발생할 수 있다.
- [0059] 상기 수산화 칼슘과 탄산칼슘은 용해도가 매우 작고 pH가 12이상일 때 용이하게 석출되므로, 상기 여액의 pH를

12이상으로 유지시켜 준다.

- [0060] 구체적인 예를 들어, 알칼리와 탄산염을 혼합으로 투입할 수 있다.
- [0061] 상기 알칼리는 NaOH, KOH, Ca(OH)₂, NH₄OH 또는 R₄NOH·5H₂O(여기에서 R은 독립적으로 메틸, 에틸, 프로필 또는 부틸과 같은 C1 내지 C10 알킬기이다.)에서 선택된 1종 이상일 수 있다.
- [0062] 알칼리(예를 들어, NaOH)만을 투입하는 경우 알칼리(예를 들어, NaOH) 투입에 의해 공급된 OH⁻ 이온의 대부분은 수산화칼슘 생성을 위해 소비되기 때문에 마그네슘과 붕소가 제거되고 남은 여액의 pH를 12이상으로 유지시키기 위해서는 상당한 양의 알칼리(예를 들어, NaOH)가 투입되어야 하지만, 상기 여액에 탄산염을 알칼리(예를 들어, NaOH)와 함께 투입시키는 경우 고가의 알칼리(예를 들어, NaOH)의 투입량을 대폭 감소시키면서 상기 여액의 pH를 12이상으로 유지할 수 있기 때문에 경제적인 수 있다.
- [0063] 이때, 상기 탄산염은 용해도가 높은 Na₂CO₃, K₂CO₃이 단독 또는 복합으로 투입될 수 있으며, 상기 탄산염에 포함되어 있는 Na나 K는 상기 여액에 용존된다. 그리고, 상기 침전된 수산화 칼슘 또는 탄산칼슘은 남은 여액으로부터 여과되어 칼슘이 회수된다.
- [0064] [인산리튬 침전 단계]
- [0065] 상기 불순물이 제거되고 남은 여액에 인 공급 물질을 투입하여 상기 염수에 함유된 리튬을 인산리튬으로 석출할 수 있다.
- [0066] 이 때, 상기 염수에 함유된 리튬을 인산리튬으로 석출하는 단계는 상온 이상 또는 40℃이상에서 수행될 수 있다. 보다 구체적으로 50℃이상, 60℃이상, 70℃이상, 80℃이상 또는 90℃이상에서 수행될 수 있다.
- [0067] 상기 인 공급 물질은 인, 인산 또는 인산염 또는 이들의 조합일 수 있다.
- [0068] 상기 인산리튬이 리튬 함유 용액에 재용해되지 않고 고체 상태로 석출되기 위해서는 그 농도(상기 리튬 함유 용액 내 용존 농도)가 0.39g/L 이상이어야 함은 당연하다.
- [0069] 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.
- [0070] 보다 구체적으로 상기 인산염은 1인산칼륨, 2인산칼륨, 3인산칼륨, 1인산소다, 2인산소다, 3인산소다, 인산알루미늄, 인산아연, 폴리인산암모늄, 소디움헥사메타포스페이트, 1인산칼슘, 2인산칼슘, 3인산칼슘 등일 수 있다.
- [0071] 상기 인 공급 물질은 수용성일 수 있다. 상기 인 공급 물질이 수용성인 경우 상기 리튬 함유 용액에 포함된 리튬과 반응이 용이할 수 있다.
- [0072] 또한, 상기 인 공급 물질을 투입한 후에는 상기 여액을 10 내지 15분동안 상온, 40 내지 200℃, 50 내지 200℃, 60 내지 200℃, 70 내지 200℃, 80 내지 200℃ 또는 90 내지 200℃로 가열하여 인산리튬을 석출시킬 수 있다.
- [0073] 가열 시간 및 온도는 높을수록 인산리튬 생성을 위한 반응에 유리하게 작용하나, 가열 시간이 15분을 초과하거나 가열 온도가 200℃를 초과하면 인산리튬 생성율이 포화될 수 있다.
- [0074] [인산리튬 회수 단계]
- [0075] 상기 염수에 용존하는 리튬을 인산리튬으로 침전시킨 후에는 상기 침전된 인산리튬을 상기 여액으로부터 여과시켜 분리된 인산리튬을 회수하는 단계를 수행할 수 있다.
- [0076] 상기 여과후 상기 회수된 인산리튬을 세정하여 고순도의 인산리튬 분말을 얻을 수 있다.
- [0077] 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.
- [0078] [실시예1]
- [0079] 마그네슘 이온 20,000ppm, 붕소 이온 900ppm, 칼슘 이온 350ppm, 리튬 이온 900ppm이 함유된 염수에 NaOH를 투

입하여 염수의 pH를 조절하면서 수산화마그네슘을 석출시키고, 석출된 수산화 마그네슘의 표면전하를 측정하였으며, 그 결과는 도 1에 나타내었다.

[0080] 도 1에 나타난 바와 같이, NaOH가 투입된 염수의 pH의 범위가 8.5 내지 10.5에서는 수산화 마그네슘의 표면전하가 양(+)으로 유지되고 있는 바, 따라서 상기 수산화 마그네슘에 붕소 음이온이 용이하게 흡착될 수 있을 뿐만 아니라, 리튬 양이온은 흡착되지 않으므로 리튬의 손실을 최소화하면서 염수로부터 마그네슘과 붕소를 공침시켜 동시에 효과적으로 추출할 수 있는 것이다.

[0081] [실시예2]

[0082] 마그네슘 이온 20,000ppm, 붕소 이온 900ppm, 칼슘 이온 350ppm, 리튬 이온 900ppm이 함유된 염수에 pH를 변화시키면서 수산화 마그네슘을 석출시켰다. 그리고, 여과를 실시하여 석출된 수산화 마그네슘과 염수를 분리시킨 후 그 여액을 채취하여 마그네슘, 붕소 및 리튬의 함량을 각각 측정하였고, 그 결과를 도 2, 3 및 4에 각각 나타내었다.

[0083] 상기 도 2에 나타난 바와 같이, 초기에는 NaOH 투입량이 증가해도 OH⁻이온이 수산화 마그네슘의 생성에 소비되어 염수의 pH는 크게 변화하지 않다가, NaOH의 투입량이 계속 증가함에 따라 여액 중 마그네슘의 함량이 점차 감소하고 OH⁻이온이 점차 증가하게 되어 pH가 증가함을 알 수 있고, 이와 같이 OH⁻이온이 증가함에 따라 염수의 pH가 9.8이 되면, 여액 중 마그네슘의 함량이 4ppm까지 감소하여 염수 중의 용존 마그네슘의 99.98%가 추출된 것을 확인할 수 있다.

[0084] 또한, 상기 도 3에 나타난 바와 같이, 염수에 용존된 붕소 이온은 초기에 NaOH 투입량의 증가와 함께 감소한다. 이는 초기에는 NaOH의 투입에 따라 수산화 마그네슘이 석출되고, pH 10.5이하의 염수에서 석출된 수산화 마그네슘이 양(+)의 표면 전하를 가지므로 여액 중 존재하는 붕소 음이온이 수산화 마그네슘 표면에 흡착되어 공침되기 때문이다.

[0085] 그리고, 도 4에 나타난 바와 같이, 여액 중 존재하는 리튬 이온은 초기에 NaOH 투입량이 증가하여도 변화가 없다. 이는 초기에는 수산화 마그네슘이 양(+)의 표면 전하를 가지므로 염수 중 존재하는 양전하의 리튬 이온이 수산화 마그네슘에 흡착되지 않기 때문이다. 그러나, NaOH가 과량 투입되어 염수의 pH가 10.5를 초과하여 급격히 증가하는 경우, 수산화 마그네슘의 표면전하가 음(-)으로 되어 붕소 음이온이 흡착되지 않게 되어 여액 중 붕소 이온의 농도가 급격히 증가하게 되며, 반면에 여액 중 존재하는 리튬 양이온의 농도는 리튬 이온이 수산화 마그네슘의 표면에 흡착되어 급격히 감소하게 된다.

[0086] 따라서, 염수로부터 리튬의 손실을 최소화 하면서, 마그네슘과 붕소를 동시에 제거하기 위해서는 NaOH의 투입량을 단계적으로 적절히 제어함으로써 염수의 pH를 8.5 내지 10.5의 범위로 유지해야 함을 확인할 수 있다.

[0087] [실시예3]

[0088] 마그네슘 이온 20,000ppm, 붕소 이온 900ppm, 칼슘 이온 350ppm, 및 리튬 이온 900ppm이 함유된 염수에 NaOH를 투입하여 칼슘 이온을 수산화 칼슘으로 석출시키고, 여과를 통해 석출된 수산화 칼슘과 염수를 분리시킨 후 여액을 채취하여 칼슘의 함량을 측정하였으며, 그 결과는 도 5에 나타내었다.

[0089] 상기 도 5에 나타난 바와 같이, NaOH 투입량이 증가함에 따라 여액 중 칼슘의 함량은 점차 감소하여 염수의 pH가 12가 되면 여액 중 칼슘의 함량이 6.5ppm까지 감소하여 염수에 용존되어 있던 칼슘의 98% 이상이 회수된 것을 확인할 수 있다. 따라서, 염수로부터 칼슘의 회수율을 높이기 위해서는 염수의 pH를 12이상으로 증가시키는 것이 바람직하다.

[0090] 다만, 반응 초기부터 염수의 pH를 12이상으로 증가시키면 석출되는 수산화 마그네슘의 표면전하가 음(-)으로 대전되어 붕소 음이온을 흡착하지 못할 뿐만 아니라, 리튬 양이온이 흡착되어 리튬의 손실이 발생하게 되므로, NaOH 투입에 의해 칼슘을 추출하기 전에 염수의 pH를 8.5 내지 10.5로 유지하여 표면전하가 양(+)인 수산화 마그네슘을 석출시켜 리튬 이온의 흡착을 방지하면서 붕소 이온을 흡착시켜 마그네슘과 붕소를 동시에 공침시킨 후, 마그네슘과 붕소가 제거되고 남은 여액의 pH를 12이상으로 증가시켜 칼슘을 수산화 칼슘으로 석출시키는 것이다.

[0091] [실시예4]

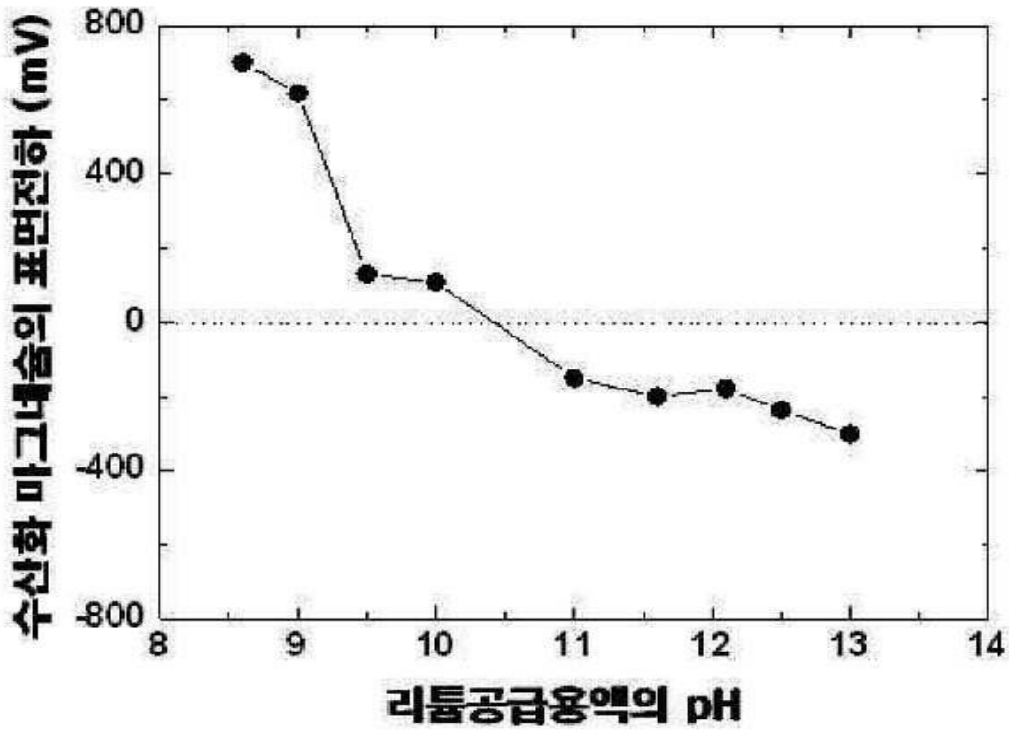
[0092] 염수에서 Mg, Ca 및 B의 불순물을 제거하고 남은 여액에 리튬 이온이 0.917g/L 농도로 용존되어 있고, 상기 여액에 인산나트륨을 7.217g/L의 농도로 투입한 후, 상기 여액의 온도를 90℃까지 승온시켜 15 내지 60분 동안 유

지하며 반응시켰다.

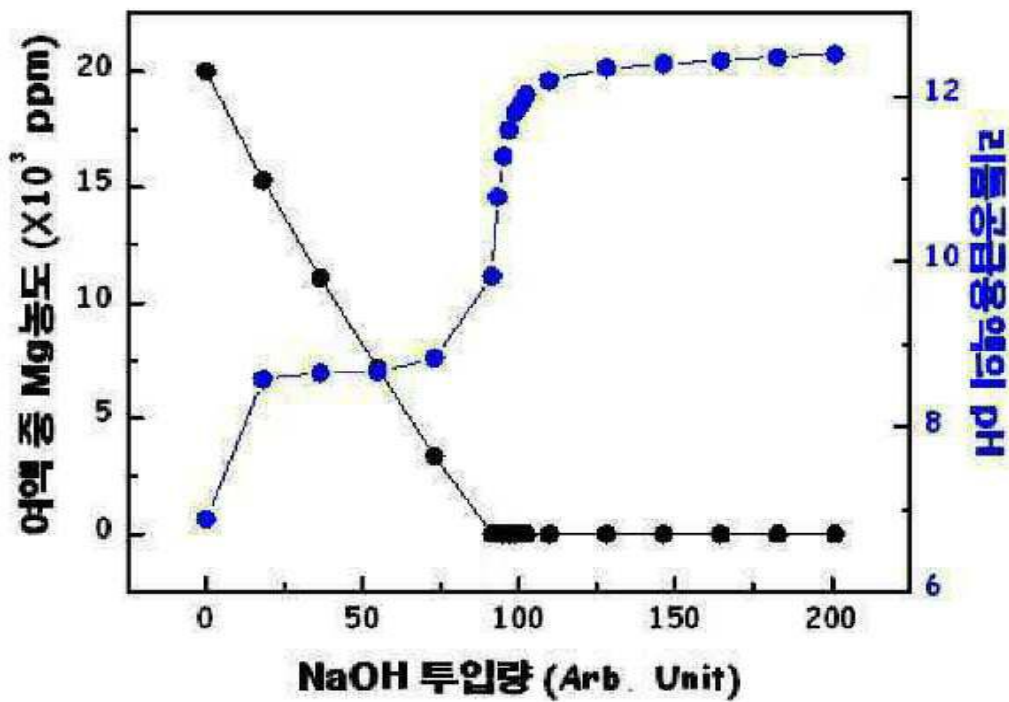
- [0093] 상기 반응이 완료된 후, 여과하여 석출된 인산리튬을 분리시킨 후 남은 여액을 채취하여 리튬의 농도를 측정하였으며, 그 결과는 도 6에 나타내었다.
- [0094] 도 6에 나타난 바와 같이, 염수에 인산나트륨을 투입한 초기에는 여액 중 리튬 농도가 급격히 감소하며, 반응 시간이 15분을 경과한 후부터는 여액 중 리튬의 농도가 50mg/L 미만이 되어 염수에 용존되어 있는 리튬의 95% 이상이 인산 리튬으로 석출되어 분리됨을 알 수 있다.
- [0095] 즉, 인산리튬의 용해도는 약 0.39g/L로 탄산리튬의 용해도보다 매우 낮으므로 염수에 인산나트륨 등의 인산 포함 물질을 투입하여 염수에 소량 용존되어 있는 리튬을 고체 상태의 인산리튬으로 용이하게 석출시켜 분리할 수 있음을 확인할 수 있다.
- [0096] 또한, 도 7에 나타난 바와 같이, 가열 온도가 90℃ 이상인 경우 반응 시간이 10분을 경과한 후부터는 리튬 회수율이 90% 이상, 15분을 경과한 후부터는 리튬의 회수율이 95% 이상임을 확인할 수 있다.
- [0097] [비교예]
- [0098] 염수에서 Mg, Ca 및 B의 불순물을 제거하고 남은 여액에 리튬 이온이 0.917g/L 농도로 용존되어 있고, 상기 여액에 탄산나트륨을 7g/L의 농도로 투입한 후, 상기 여액의 온도를 90℃까지 승온시켜 15 내지 60분 동안 유지하며 반응시켰다.
- [0099] 상기 반응이 완료된 후, 여과하여 석출된 탄산리튬을 분리시킨 후 남은 여액을 채취하여 리튬의 농도를 측정하였으며, 그 결과는 도 8에 나타내었다.
- [0100] 도 8에 나타난 바와 같이, 리튬 함유 용액에 탄산나트륨을 투입하여 15 내지 60분 동안 반응시켜도 여액 중 리튬 농도는 반응 전의 염수 중 리튬 농도와 거의 동일하여 변화가 없음을 알 수 있다.
- [0101] 즉, 탄산리튬의 용해도는 약 13g/L로 높아서 물 속에 많은 양이 용해되는 물질이므로, 염수를 증발시켜 농축함에 의해 탄산리튬의 석출량을 크게 증가시키지 않고서는 염수에 소량 용존되어 있는 리튬을 탄산리튬의 형태로 추출하는 것이 매우 곤란하다는 것을 확인할 수 있다. 다만, 염수를 증발, 농축시키는 경우에는 증발을 위한 많은 에너지와 시간이 소요되어 생산성이 저하되고, 리튬의 회수율이 감소하는 문제가 있다.
- [0102] 결국, 염수에 용존되어 있는 리튬을 용해도가 낮은 인산리튬을 이용하여 석출시킴으로써, 장시간에 걸친 염수의 증발 및 농축 과정이 필요없고, 리튬의 손실을 최소화하여 고회수율로 리튬을 경제적으로 추출할 수 있다.
- [0103] 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

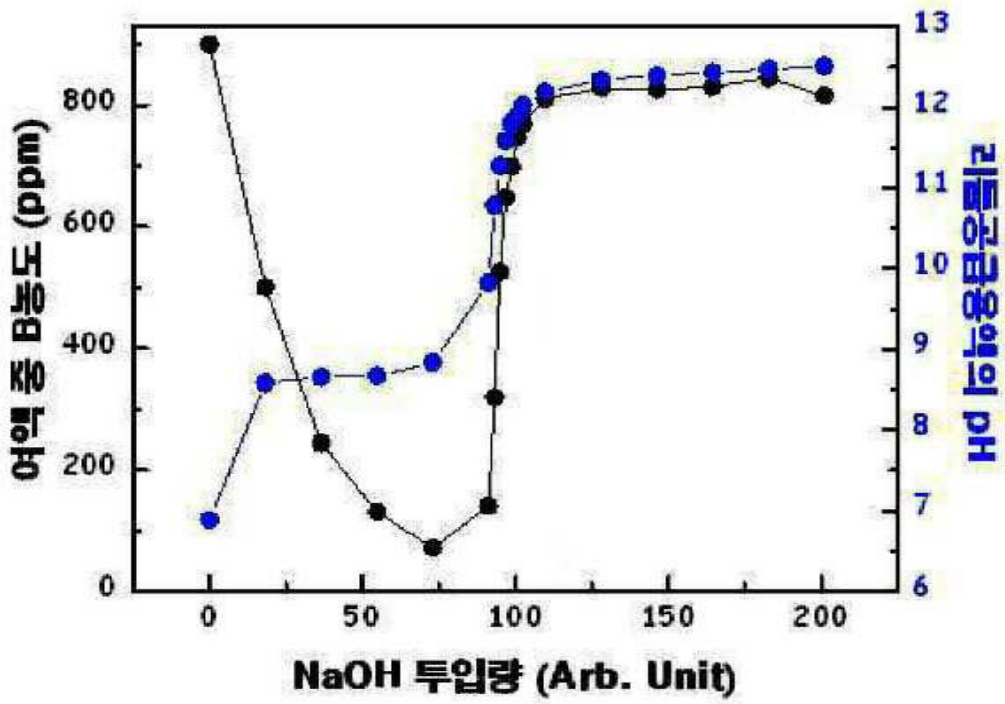
도면1



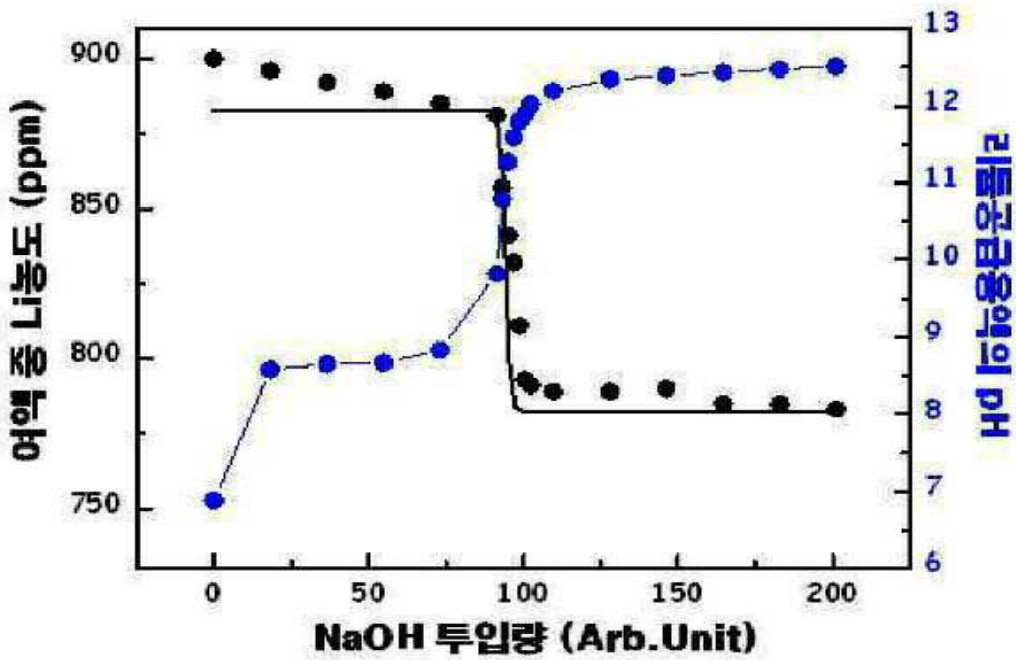
도면2



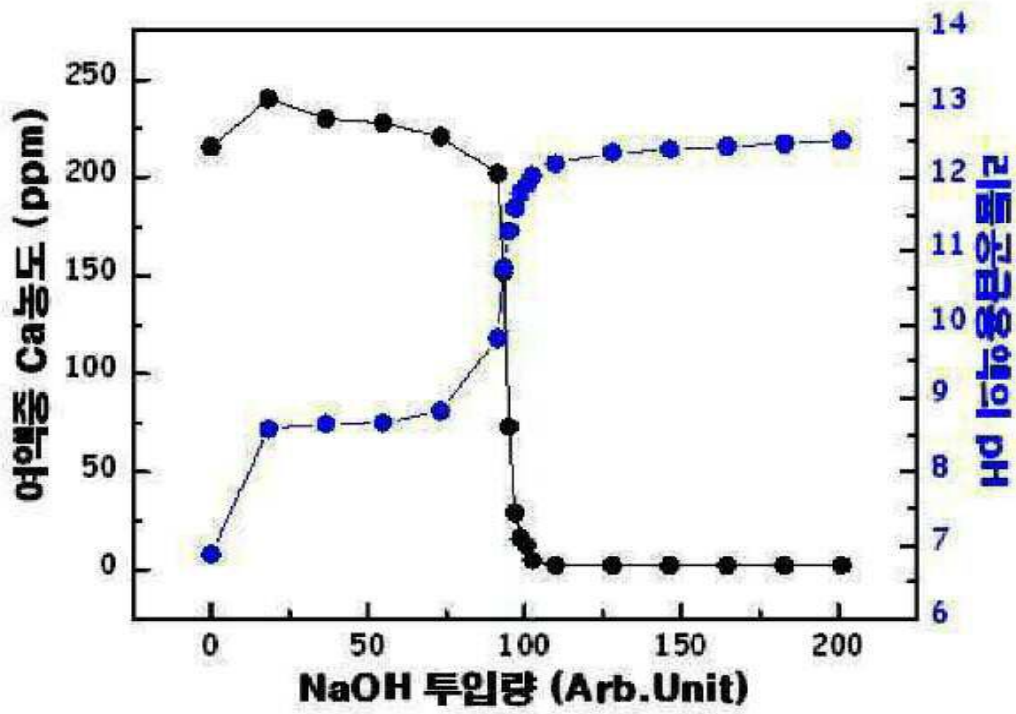
도면3



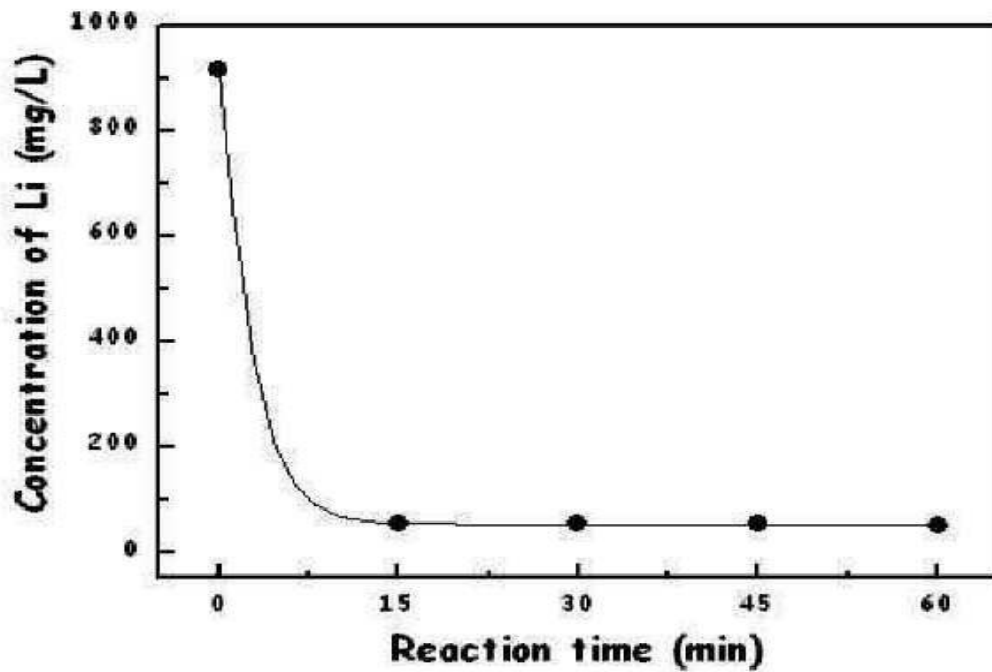
도면4



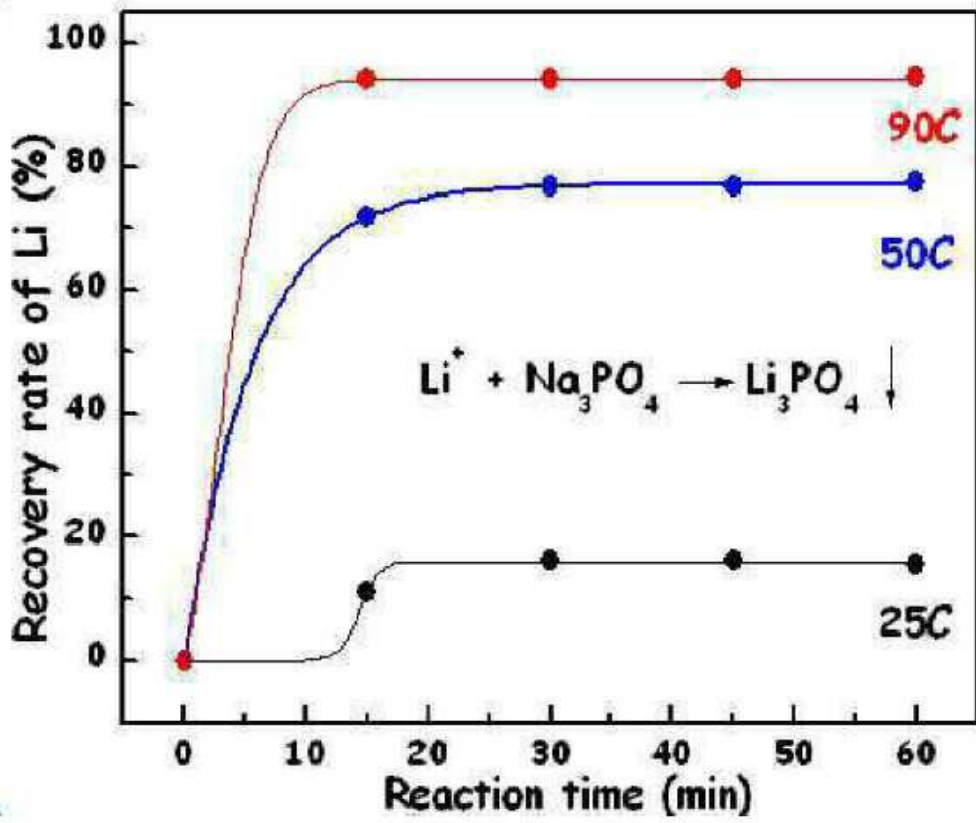
도면5



도면6



도면7



도면8

