



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0078302
(43) 공개일자 2019년07월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C22B 26/12 (2006.01) *B01J 20/04* (2006.01)
B01J 20/08 (2006.01) *B01J 20/26* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C22B 26/12 (2013.01)
B01J 20/041 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-0180150
(22) 출원일자 2017년12월26일
심사청구일자 2017년12월26일

(71) 출원인
주식회사 포스코
경상북도 포항시 남구 동해안로 6261 (과동동)

재단법인 포항산업과학연구원
경북 포항시 남구 청암로 67 (효자동)

(72) 발명자
양혁
경상북도 포항시 남구 연일읍 유강길 28, 102동
701호 (청구타운)
국승택
경상북도 포항시 남구 지곡로 155, 8동 1102호 (지곡동, 교수아파트)
(뒷면에 계속)

(74) 대리인
유미특허법인

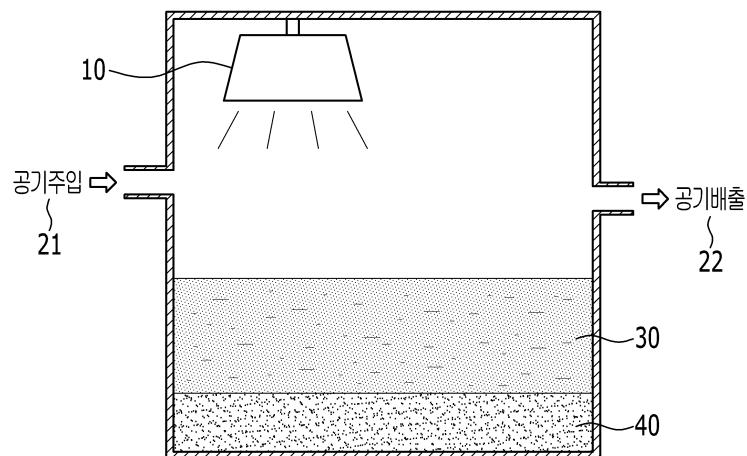
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 리튬 함유 용액으로부터 리튬을 회수하는 방법

(57) 요 약

본 발명은, 제1 리튬 함유 용액을 농축시켜 용액의 밀도가 1.10 g/m^3 내지 1.30 g/m^3 인 제2 리튬 함유 용액을 수득하는 단계, 흡착제에 상기 제2 리튬 함유 용액을 통과시켜 상기 흡착제에 리튬을 흡착시키는 단계, 그리고 상기 리튬이 흡착된 흡착제로부터 리튬을 수득하는 단계를 포함하는 리튬 함유 용액으로부터 리튬을 회수하는 방법에 관한 것이다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류

B01J 20/08 (2013.01)

B01J 20/261 (2013.01)

B01J 20/262 (2013.01)

(72) 발명자

박운경

경상북도 포항시 남구 상도남로 25, 105동 1802호

(상도동, 상도코아루센트럴하임)

박광석

경북 포항시 남구 지곡로 319, 314동 403호 (지곡
동, 그린빌라)

김기영

경상북도 포항시 남구 지곡로 155, 8동 1202호 (지
곡동, 교수아파트)

이현우

경북 포항시 남구 연일읍 유강길 28, 102동 907호
(청구아파트)

위진엽

경상북도 포항시 남구 지곡로 260, 108동 905호 (지
곡동, 흐자그린아파트)

명세서

청구범위

청구항 1

제1 리튬 함유 용액을 농축시켜 용액의 밀도가 1.10 g/m^3 내지 1.30 g/m^3 인 제2 리튬 함유 용액을 수득하는 단계;

흡착제에 상기 제2 리튬 함유 용액을 통과시켜 상기 흡착제에 리튬을 흡착시키는 단계; 그리고
상기 리튬이 흡착된 흡착제로부터 리튬을 수득하는 단계
를 포함하는 리튬 함유 용액으로부터 리튬을 회수하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 제1 리튬 함유 용액의 리튬 농도는 1.0 g/L 이하인 리튬 함유 용액으로부터 리튬을 회수하는 방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 농축은,

5°C 내지 50°C 온도 범위에서 수행되는 리튬 함유 용액으로부터 리튬을 회수하는 방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 제2 리튬 함유 용액의 밀도는, 1.20 g/m^3 내지 1.22 g/m^3 인 리튬 함유 용액으로부터 리튬을 회수하는 방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 제2 리튬 함유 용액은, 250 g/L 내지 350 g/L 농도의 염을 포함하는 리튬 함유 용액으로부터 리튬을 회수하는 방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 제2 리튬 함유 용액의 리튬 농도는 1.0 g/L 내지 1.5 g/L 범위인 리튬 함유 용액으로부터 리튬을 회수하는 방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 흡착제는, 흡착제 분말 및 바인더를 포함하는 성형체인 리튬 함유 용액으로부터 리튬을 회수하는 방법.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 흡착제 분말은, 킵사이트(Gibbsite) 결정상, 바이어라이트(Bayerite) 결정상, 도일에이트(Doyleite) 결정상 중 적어도 하나를 포함하는 수산화 알루미늄, 및 브루사이트(Brucite) 결정상을 포함하는 수산화 마그네슘

중 적어도 하나를 포함하는 리튬 함유 용액으로부터 리튬을 회수하는 방법.

청구항 9

제7항에 있어서,

상기 바인더는, 폴리비닐클로라이드, 폴리에틸렌, 폴리비닐아세테이트, 폴리아마이드 및 폴리비닐알코올 중 적어도 하나를 포함하는 리튬 함유 용액으로부터 리튬을 회수하는 방법.

청구항 10

제7항에 있어서,

상기 성형체는

상기 흡착제 분말의 전체 중량을 기준으로 상기 바인더를 10 중량% 내지 20 중량% 포함하는 리튬 함유 용액으로부터 리튬을 회수하는 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 리튬 함유 용액으로부터 리튬을 회수하는 방법에 관한 것으로, 보다 구체적으로, 용존 리튬 양이 낮은 리튬 함유 용액으로부터도 효과적으로 리튬을 회수할 수 있는 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0003] 리튬 이차 전지는 핸드폰이나 노트북 등의 소형 장치에서는 필수적인 요소이며 최근 하이브리드 자동차 및 전기차의 등의 동력원으로도 리튬 이차 전지의 수요가 증가하고 있다.

[0004] 이러한 리튬 이차 전지의 핵심 소재인 리튬은 일반적으로 광물, 해수, 염수 등에서 추출된다.

[0005] 그러나, 지각의 리튬 함유량은 0.006%에 불과하고, 반응성이 높기 때문에 순수한 금속 형태로 자연 내에서 발견되지 않는다. 따라서, 이를 순수한 금속 형태로 추출하기 위해서는 많은 에너지가 소요되는 바 고비용이 필요하고 환경 문제가 야기되는 공정을 진행해야 한다.

[0006] 또한, 해수는 전세계적으로 그 양은 풍부하나 리튬의 함량이 0.17 mg/L 수준으로 낮아서 리튬 추출의 효율이 낮고, 생산 원가가 다른 리튬 원료에 비해 높다는 문제가 있다.

[0007] 가장 일반적으로 리튬을 추출하는 방법은, 염수에서 물을 증발시킨 후 탄산 염을 첨가하여 탄산 리튬의 형태로 리튬을 추출하는 것이다. 그러나, 탄산염을 투입하여 탄산 리튬으로 추출하기 위해서는 경제성 있는 수준까지 염수를 농축한 후 리튬 추출 공정을 진행해야 하며, 리튬 추출의 경제성을 향상시킬 수 있는 염수는 전 세계적으로 그 수가 많지 않은 문제가 있다.

[0008] 따라서, 리튬의 함량이 낮은 원료에서도 리튬을 회수할 수 있는 기술의 개발이 시급하다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 실시예들은 리튬 함량이 낮은 리튬 함유 용액으로부터 효과적으로 리튬을 회수할 수 있는 방법을 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0012] 본 발명의 일 구현예에 따른 리튬 함유 용액으로부터 리튬을 회수하는 방법은, 제1 리튬 함유 용액을 농축시켜 용액의 밀도가 $1.10 \text{ g}/\text{m}^3$ 내지 $1.30 \text{ g}/\text{m}^3$ 인 제2 리튬 함유 용액을 수득하는 단계, 흡착제에 상기 제2 리튬 함유 용액을 통과시켜 상기 흡착제에 리튬을 흡착시키는 단계, 그리고 상기 리튬이 흡착된 흡착제로부터 리튬을 수득하는 단계를 포함할 수 있다.

발명의 효과

[0014] 실시예들에 따르면, 용존하는 리튬의 농도가 낮은 용액으로부터도 효과적으로 리튬을 회수할 수 있다. 따라서, 다양한 자원의 리튬 함유 용액으로부터 리튬을 재회수할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0016] 도 1은 농축 공정을 진행하기 위한 농축 장치를 개략적으로 나타낸 것이다.

도 2는 농축 공정 진행에 따라 제1 리튬 함유 용액 내의 리튬 농도에 따른 염의 석출량 및 용액의 밀도를 나타낸 것이다.

도 3은 농축 공정 진행에 따라 상기 제1 리튬 함유 용액 내의 리튬 농도에 따른 수분의 증발량을 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0017] 이하, 첨부한 도면을 참고로 하여 본 발명의 여러 실시예들에 대하여 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 상세히 설명한다. 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예들에 한정되지 않는다.

[0018] 본 발명을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 동일 또는 유사한 구성요소에 대해서는 동일한 참조 부호를 붙이도록 한다.

[0019] 또한, 도면에서 나타난 각 구성의 크기 및 두께는 설명의 편의를 위해 임의로 나타내었으므로, 본 발명이 반드시 도시된 바에 한정되지 않는다.

[0020] 또한, 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.

[0021] 도면에서 여러 층 및 영역을 명확하게 표현하기 위하여 두께를 확대하여 나타내었다. 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 동일한 도면 부호를 붙였다. 층, 막, 영역, 판 등의 부분이 다른 부분 "위에" 있다고 할 때, 이는 다른 부분 "바로 위에" 있는 경우뿐 아니라 그 중간에 또 다른 부분이 있는 경우도 포함한다. 반대로 어떤 부분이 다른 부분 "바로 위에" 있다고 할 때에는 중간에 다른 부분이 없는 것을 뜻한다.

[0022] 그러면, 이하에서 일 실시예에 따른 리튬 함유 용액으로부터 리튬을 회수하는 방법에 대하여 설명한다.

[0023] 일 실시예에 따른 리튬 함유 용액으로부터 리튬을 회수하는 방법은, 제1 리튬 함유 용액을 농축시켜 용액의 밀도가 $1.10 \text{ g}/\text{m}^3$ 내지 $1.30 \text{ g}/\text{m}^3$ 인 제2 리튬 함유 용액을 수득하는 단계, 흡착제에 상기 제2 리튬 함유 용액을 통과시켜 상기 흡착제에 리튬을 흡착시키는 단계, 그리고 상기 리튬이 흡착된 흡착제로부터 리튬을 수득하는 단계를 포함할 수 있다.

[0024] 먼저, 제1 리튬 함유 용액을 농축시켜 용액의 밀도가 $1.10 \text{ g}/\text{m}^3$ 내지 $1.30 \text{ g}/\text{m}^3$ 인 제2 리튬 함유 용액을 수득하는 단계를 수행한다.

[0025] 상기 제1 리튬 함유 용액의 리튬 농도는 $1.0 \text{ g}/\text{L}$ 이하, 구체적으로, $0.2 \text{ g}/\text{L}$ 내지 $1.0 \text{ g}/\text{L}$ 또는 $0.3 \text{ g}/\text{L}$ 내지 $0.8 \text{ g}/\text{L}$ 범위일 수 있다. 제1 리튬 함유 용액의 리튬 농도가 상기 범위를 만족하는 경우 우수한 공정성 및 경제성을 확보할 수 있다.

[0026] 본 실시예에서, 상기 농축은, 예를 들면, 5°C 내지 50°C , 보다 구체적으로 15°C 내지 35°C 온도 범위에서 수행

될 수 있다. 농축 공정의 수행 온도가 5°C 미만인 경우, 경우에 따라 제1 리튬 함유 용액 내에 포함된 물이 얼어 농축 장비에 균일 생기는 문제가 발생할 수 있다. 또한, 농축 공정의 수행 온도가 50°C를 초과하면, 높은 온도를 유지하기 위하여 지나치게 많은 에너지가 소모되는 문제점이 있다. 또한, 후술하는 바와 같이 농축 공정을 낮은 압력 조건에서 진행하기 때문에 농축 공정의 수행 온도가 50°C를 초과하여 제1 리튬 함유 용액에서 농축을 진행하기 때문에 제1 리튬 함유 용액 내 포함된 물이 끓어서 손실될 수 있다.

[0027] 또한, 상기 농축 공정은, 예를 들면, 0.05 기압 내지 0.9 기압, 보다 구체적으로 0.2 기압 내지 0.5 기압 조건에서 진행될 수 있다. 농축 공정의 압력 조건이 0.05 미만이면, 진공에 많은 에너지가 소모될 뿐만 아니라, 제1 리튬 함유 용액 내 물이 끓어서 농축 장비를 손상시킬 수 있다. 또한, 농축 공정의 압력 조건이 0.9 기압을 초과하는 경우에는 증발 속도가 너무 느려서 공정성이 저하된다.

[0028] 도 1에는 농축 공정을 진행하기 위한 농축 장치를 개략적으로 나타내었다.

[0029] 도 1을 참고하면, 농축 공정은, 예를 들면, 농축 장치(100)에 제1 리튬 함유 용액을 투입한 후 태양광 또는 이를 모사하는 가열램프(10)를 이용하여 5°C 내지 50°C에서 가열하여 농축 공정을 진행할 수 있다. 이때, 농축 장치(100)의 상부에 필수적인 것은 아니나 공기의 대류(바람)을 모사할 수 있는 공기 주입구(21) 및 공기 배출구(22)를 설치할 수 있다. 이에 따라 필요한 경우 공기 주입구 및 배출구를 통해 공기를 주입 및 배출하여 농축장치(100) 상부 대기의 습도를 25% 내지 70% 정도로 낮출 수 있다. 습도는 증발에 절대적인 영향을 주지 않으나 습도가 높을 경우 증발속도가 느려지는 문제가 있다. 또한, 일반적으로 자연계에서 리튬을 함유하는 염호의 동절기 상대습도가 25% 정도인데 이러한 조건에서도 충분한 자연증발이 일어난다. 따라서, 본 실시예에서도 농축장치(100)의 상부 대기 습도를 지나치게 25% 보다 낮게 유지할 필요는 없다.

[0030] 상기 농축 장치(100)에는 공기 주입구(21) 및 공기 배출구(22) 대신 환풍기를 설치하여도 무방하다.

[0031] 한편, 상기 제2 리튬 함유 용액의 밀도는, 예를 들면, $1.10 \text{ g}/\text{m}^3$ 내지 $1.30 \text{ g}/\text{m}^3$ 범위일 수 있고, 보다 구체적으로, $1.20 \text{ g}/\text{m}^3$ 내지 $1.22 \text{ g}/\text{m}^3$ 범위 일 수 있다. 제2 리튬 함유 용액의 밀도가 $1.1 \text{ g}/\text{m}^3$ 미만이면 제2 리튬 함유 용액의 리튬 농도가 $0.2 \text{ g}/\text{L}$ 이하일 확률이 높아 리튬 회수율이 저하될 수 있다. 또한, 제2 리튬 함유 용액의 밀도가 $1.3 \text{ g}/\text{m}^3$ 을 초과하면 포화염수이므로 후속 공정에서 석출물이 생성되어 이후의 공정을 계속해서 진행하기 어려운 문제가 있다.

[0032] 상기 제2 리튬 함유 용액은, 예를 들면, $250 \text{ g}/\text{L}$ 내지 $350 \text{ g}/\text{L}$ 농도의 염, 보다 구체적으로 $280 \text{ g}/\text{L}$ 내지 $320 \text{ g}/\text{L}$ 농도의 염을 포함할 수 있다. 이때, 제2 리튬 함유 용액의 염 농도는 염의 종류와 무관하게 모든 염을 포함한다. 즉, 전체 염의 농도(total dissolved salt)를 나타낸다.

[0033] 제2 리튬 함유 용액에서 염의 농도가 $350 \text{ g}/\text{L}$ 을 초과하면 소금의 용해도 ($358.9 \text{ g}/\text{L}$)를 고려할 때, 포화용액이므로 후속 공정에서 석출물이 생성되어 이후의 공정을 계속해서 진행하기 어려운 문제가 있다. 따라서, 제2 리튬 함유 용액의 염 농도는 상기 범위를 만족하는 것이 바람직하다.

[0034] 상기 제2 리튬 함유 용액의 리튬 농도는 $1.0 \text{ g}/\text{L}$ 내지 $1.5 \text{ g}/\text{L}$, 구체적으로, $1.2 \text{ g}/\text{L}$ 내지 $1.4 \text{ g}/\text{L}$ 범위일 수 있다. 제2 리튬 함유 용액의 리튬 농도가 상기 범위를 만족하는 경우, 추가적인 농축 공정 없이 흡착 및 탈착 공정과 불순물 제거 공정을 통해 리튬 화합물을 제조할 수 있다.

[0035] 다음으로, 흡착제에 상기 제2 리튬 함유 용액을 통과시켜 상기 흡착제에 리튬을 흡착시키는 단계를 진행한 후 상기 리튬이 흡착된 흡착제로부터 리튬을 수득하는 단계를 수행할 수 있다.

[0036] 상기 흡착제는, 흡착제 분말 및 바인더를 포함하는 성형체일 수 있다.

[0037] 이때, 상기 흡착제 분말은, 제2 리튬 함유 용액에 용존하고 있는 리튬을 흡착하기 위한 것으로, 예를 들면, 킵사이트(Gibbsite) 결정상, 바이어라이트(Bayerite) 결정상, 도일에이트(Doyleite) 결정상 중 적어도 하나를 포함하는 수산화 알루미늄, 및 브루사이트(Brucite) 결정상을 포함하는 수산화 마그네슘 중 적어도 하나를 포함할 수 있다. 본 실시예에서 흡착제는 리튬 흡착량이 많고 상온에서의 안정성이 높다는 점에서 킵사이트(Gibbsite) 결정상을 갖는 수산화 알루미늄을 포함하는 것이 바람직하다.

[0038] 상기 바인더는, 흡착제 분말을 적절한 형태로 제조하기 위한 것으로, 흡착제 분말들이 제2 리튬 함유 용액 내에서도 풀어지지 않도록 서로 결합시키는 역할을 한다. 바인더는, 예를 들면, 폴리비닐클로라이드, 폴리에틸렌, 폴리비닐아세테이트, 폴리아마이드 및 폴리비닐알코올 중 적어도 하나를 포함할 수 있다. 본 실시예에

서 바인더는 원가 경쟁력이 있고, 성형체의 강도가 높은 폴리비닐클로라이드를 포함하는 것이 바람직하다.

[0039] 이때, 상기 성형체는, 상기 흡착제 분말의 전체 중량을 기준으로, 상기 바인더를 10중량% 내지 20중량%, 더욱 구체적으로는 12.5중량% 내지 16.7중량%를 포함할 수 있다. 바인더의 함량이 10 중량% 미만이면, 제2 리튬 함유 용액 내에서 해리되는 흡착제 분말의 양이 늘어나서 흡착제의 수명이 짧아지는 문제점이 있다. 또한, 바인더의 함량이 20 중량%를 초과하는 경우, 흡착할 수 있는 흡착제 분말의 비율이 적어지기 때문에 흡착 및 탈착 공정의 효율이 떨어지는 문제점이 있다.

[0040] 이와 같이 흡착제에 흡착된 리튬을 증류수를 통과시키면 흡착제에 흡착된 리튬이 탈착된 탈착액을 수득할 수 있다. 상기 탈착액에 해리된 리튬은, 예를 들면, 적절한 음이온을 추가한 뒤 인산리튬 (Li_3PO_4 , 용해도 0.39 g/L), 탄산리튬 (Li_2CO_3 , 용해도 13 g/L), 중탄산리튬 (LiHCO_3 , 용해도 57.4 g/L) 또는 수산화리튬 (LiOH , 용해도 128 g/L) 등의 고체로 침전시키는 방법을 이용하여 리튬을 회수할 수 있다.

[0043] 이하 본 발명의 바람직한 실시예 및 이에 따른 실험예를 기재한다. 그러나 하기 실시예는 본 발명의 바람직한 일 실시예일뿐 본 발명이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0045] 실시예 1

[0046] (1) 제1 리튬 함유 용액의 준비

[0047] 리튬을 함유한 염호 중 하기 표 1과 같은 조성을 갖는 염호를 선택하여 염호의 농도를 맞춘 모의염수를 제조하였다.

표 1

구분	Li	Na	K	B	C1	SO_4
함량(g/L)	0.48	44.6	5.3	0.54	77.1	7.1

[0049] 상기 표 1과 같은 조성을 갖는 염수에서 염의 총 농도는 140g/L, 총 염의 평균 밀도는 1.10 g/cm^3 로 계산되는데, 제조된 모의 염수에서 염의 총 농도는 139g/L, 총 염의 평균 밀도는 1.10 g/cm^3 로 측정되었다. 또한, 표 1과 같은 조성을 갖는 염수의 pH는 7.0 정도로 알려져 있는데 모의 염수의 pH 또한 7.0으로 제조되었다.

[0051] (2) 농축 및 흡착 공정

[0052] 상기 모의 염수(제1 리튬 함유 용액)를 도 1과 같은 구조의 농축 장치에 투입한 후 0.05기압, 50 °C로 가열하여 2시간 동안 농축 공정을 진행한 후 리튬의 농도가 0.66g/L인 제2 리튬 함유 용액을 수득하였다. 이때, 농축장치 상부의 대기 습도는 70% 정도로 조절하여 농축 공정을 진행하였다.

[0053] 다음으로, 수산화 알루미늄을 포함하는 흡착제 분말 및 폴리비닐클로라이드를 포함하는 바인더를 혼합하여 성형체를 제조한 후 흡착 공정을 진행하였다.

[0054] 구체적으로, 상기 성형체를 컬럼에 100ml 정도 충진 시킨 뒤 상기 제2 리튬 함유 용액 1L를 통과시켜 성형체에 리튬을 흡착시켰다. 이때 사용된 성형체의 양은 약 54 g이었다.

[0055] 이후 상기 리튬이 흡착된 성형체로부터 증류수를 통과시켜서 리튬 함유 용액을 획득한 뒤 인산리튬 또는 수산화리튬 형태의 석출상을 얻어서 리튬이 회수됨을 확인하였다.

[0057] 비교예 1

[0058] 실시예 1과 동일한 방법으로 제1 리튬 함유 용액을 준비하였다.

- [0059] 다음, 농축 공정 없이 상기 제1 리튬 함유 용액을 이용하여 흡착 공정을 진행하였다.
- [0060] 구체적으로, 수산화 알루미늄을 포함하는 흡착제 분말 및 폴리비닐클로라이드를 포함하는 바인더를 혼합하여 성형체를 제조한 후 흡착 공정을 진행하였다.
- [0061] 상기 성형체를 컬럼에 100ml 정도 충진 시킨 뒤 상기 제1 리튬 함유 용액 1L를 통과시켜 성형체에 리튬을 흡착시켰다. 이때 사용된 성형체의 양은 약 54 g이었다.
- [0062] 이후 상기 리튬이 흡착된 성형체에 중류수를 통과시켜 성형체에 흡착된 리튬을 탈착시킴으로써 리튬을 회수하였다.

[0064] **실험 예 1**

- [0065] 실시예 1에 따라 리튬 회수 공정을 진행한 뒤 제2 리튬 함유 용액 투입량에 따른 리튬 결합량/성형체를 나타내면 하기 표 2와 같다.

표 2

제2 리튬 함유 용액 투입량(L)	Li 결합량(mg)/성형체(g)
0.0	0.000
0.2	3.494
0.4	5.503
0.6	6.550
0.8	6.901
1.0	7.110
1.4	7.507
2.0	7.500

- [0067] 또한, 비교예 1에 따라 리튬 회수 공정을 진행한 뒤 제1 리튬 함유 용액 투입량에 따른 리튬 결합량/성형체를 나타내면 하기 표 3와 같다.

표 3

제1 리튬 함유 용액 투입량(L)	Li 결합량(mg)/성형체(g)
0.0	0.000
0.2	1.782
0.4	3.224
0.6	4.166
0.8	4.503
1.0	4.740
1.4	5.744
2.0	6.560

- [0069] 성형체에 더 많은 제2 리튬 함유 용액을 통과시키면 더 많은 양의 리튬이 결합될 것이나, 리튬 회수율 확인을 위하여, 실시예 1 및 비교예 1에서는 각 리튬 함유 용액을 일단 성형체 부피의 최대 20 배의 양만 통과시켰다.

- [0071] 표 2 및 표 3을 참고하면, 각 리튬 함유 용액을 농축 공정 진행 후 리튬 회수 공정을 진행한 실시예 1의 경우, 농축 공정을 진행하지 않고 리튬 회수 공정을 진행한 비교예 1과 비교할 때, 성형체 부피의 20배 양을 통과시켰을 때, 리튬 결합량이 대략 14% 정도 개선된 것을 확인할 수 있다.

- [0072] 또한, 리튬 함유 용액의 투입량이 성형체 부피의 10배일 때에는 그 차이가 약 50%가 되며 리튬 함유 용액 중의 리튬 농도가 높아지면 더 적은 양의 염수를 투입해도 충분한 흡착을 진행할 수 있음을 확인하였다.

[0074] 실험예 2

[0075] 실시예 1과 동일한 조성의 제1 리튬 함유 용액을 준비 한 뒤 실시예 1과 동일한 방법으로 농축 공정을 진행하였다.

[0076] 도 2에는 농축 공정 진행에 따라 상기 제1 리튬 함유 용액 내의 리튬 농도에 따른 염의 석출량 및 용액의 밀도를 나타내었다.

[0077] 도 2를 참고하면, 리튬의 농도가 1.3g/L를 넘는 시점에서 염의 석출량이 급격하게 증가하는 것을 확인할 수 있다. 이는 상기 제1 리튬 함유 용액 내에 포함된 염이 포화상태에 도달하였음을 의미하며, 염의 석출량이 급격하게 증가한 시점에 모의 염수의 밀도 상승은 둔화되었음을 확인할 수 있다.

[0078] 도 3에는 농축 공정 진행에 따라 상기 제1 리튬 함유 용액 내의 리튬 농도에 따른 수분의 증발량을 나타내었다.

[0079] 도 3을 참고하면, 증발 속도의 경우에도, 리튬의 농도가 1.3g/L 이상인 경우 증발속도가 급격하게 줄어들며 이후로 거의 일정하게 유지되는 것을 알 수 있다.

[0080] 따라서, 일반적으로 리튬을 추출하는 방법인 탄산 리튬 형태로 리튬을 추출하는 경우 필요한 리튬의 농도인 10g/L 이상의 농도를 갖도록 해수를 농축한다면 리튬 농도 1.3g/L 정도까지는 빠른 속도로 농축이 이루어지며 이후에 농축이 매우 더디게 진행됨을 추론할 수 있다.

[0081] 즉, 본 발명과 같이 제2 리튬 함유 용액의 밀도를 $1.10 \text{ g}/\text{m}^3$ 내지 $1.30 \text{ g}/\text{m}^3$ 인 범위가 되도록 농축 공정을 진행하는 경우, 리튬 농도 1.3 g/L 까지의 농축만으로 충분한 흡착작을 진행할 수 있으며 이 상태에서도 통상적인 방법에 따라 인산리튬 및 수산화리튬 등으로의 생성 공정을 진행할 수 있다.

[0082] 따라서, 종래 탄산 리튬 형태로 리튬을 추출하기 위하여 진행하던 농축 공정과 비교할 때, 농축 공정에 소요되는 시간을 획기적으로 줄일 수 있고, 이에 따라 리튬 회수 공정에 소요되는 시간을 크게 감소시킬 수 있음을 확인할 수 있다.

[0084] 비교예 2

[0085] 실시예 1과 동일한 방법으로 제1 리튬 함유 용액을 준비하였다.

[0086] 다음, 상기 제1 리튬 함유 용액을 이용하여 흡착 공정을 진행하였다. 구체적으로, 수산화 알루미늄을 포함하는 흡착제 분말 및 폴리비닐클로라이드를 포함하는 바인더를 혼합하여 성형체를 제조한 후 흡착 공정을 진행하였다.

[0087] 상기 성형체를 컬럼에 100ml 정도 충진 시킨 뒤 0.54g의 NaCl을 첨가하였다. 이후 상기 컬럼에 상기 제1 리튬 함유 용액 1L를 통과시켜 성형체에 리튬을 흡착시켰다. 이때 사용된 성형체의 양은 약 54 g이었다.

[0088] 이후 상기 리튬이 흡착된 성형체에 중류수를 통과시켜 성형체에 흡착된 리튬을 탈착시킴으로써 리튬을 회수하였다.

[0089] 비교예 2에서는 0.54g의 NaCl을 추가로 투입하였기 때문에 평균적으로는 제1 리튬 함유 용액의 밀도가 $1.15 \text{ g}/\text{cm}^3$ 인 경우와 동일한 효과를 나타낸다. 즉, 상부에 있는 NaCl이 모두 녹는 것을 확인하였으므로, 0.5 L의 제1 리튬 함유 용액과 더불어 0.5 L의 NaCl 포화염수를 투입한 것과 같은 상황인 바, 성형체에 함유된 NaCl 농도가 높아진 상태임을 추론할 수 있다.

[0091] 실험예 3

[0092] 실시예 1 및 비교예 2에서 리튬이 흡착된 성형체에 각각 0.3L의 중류수를 통과시켜 성형체에 흡착된 리튬을 탈착시킨 탈착액을 회수하였다.

[0093] 상기 탈착액에서 Li 및 Na의 해리량을 Spectro사의 Arcos 모델을 이용한 유도결합 플라즈마(ICP-OES) 방법을 이용하여 측정하였다.

[0095] 리튬이 함유된 모의염수가 통과한 후 리튬과 선택적으로 결합된 성형체에 중류수를 넣고 성형체 내의 리튬을 해리시키는 공정을 진행하였다. 성형체 100 ml에 대하여 중류수 0.3 L를 통과시켜서 탈착을 진행하였으며 초기 탈착액은 Na, Ca, Mg의 농도가 높으므로 이용하지 않고 탈착 공정이 일정 시간 진행된 후의 탈착액 0.2 L를 채취하여 농도를 분석하였다. 결과는 하기 표 4에 나타내었다.

표 4

구분	실시예 1	비교예 2
Li 농도 (g/L)	0.74	0.76
Na 농도 (g/L)	0.47	2.77
Li 농도 / Na 농도	1.590	0.274

[0097] 표 4를 참고하면, NaCl로 포화된 염수가 들어갈 경우 탈착액에 미치는 영향을 볼 수 있다. 구체적으로, NaCl이 포화된 염수를 흡착에 사용한 경우 침전이 생기지 않았을지라도 탈착액 중의 Na 농도가 Li 농도에 비해 크게 증가한 것을 알 수 있다.

[0098] 따라서, 추가로 투입한 Na의 양(NaCl 기준 0.54 g, Na 기준 0.21 g)이 리튬 함유 용액 중 리튬 양(0.48 g)의 절반인데도 Na 농도가 리튬 농도의 몇 배로 증가하였으며 이는 침전이 있을 경우 탈착액의 불순물 농도를 크게 증가시킴을 의미한다.

[0099] 리튬 함유 용액의 밀도가 본 실시예의 밀도 보다 높은 경우에는 용액이 NaCl 포화용액에 매우 가깝거나 아니 예 석출이 생긴 경우이며 이 경우에는 흡탈착을 거친 후 Na의 농도 대비 Li의 농도가 크게 떨어지고 Li만 선택적으로 탈착액에 남아야 하는데 리튬의 선택성이 크게 낮아진 것을 표 4를 통해서 확인할 수 있다.

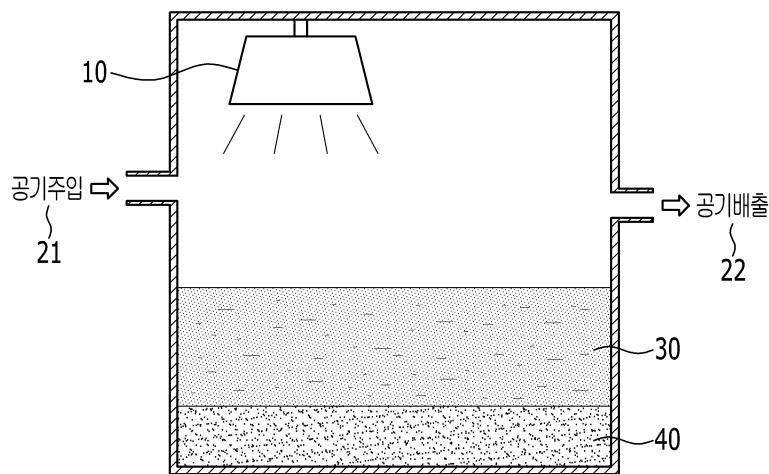
[0100] 따라서, 리튬 함유 용액으로부터 리튬을 회수하는 방법에서, 원료 물질인 리튬 함유 용액은 염화나트륨 등의 염성분이 침전되는 조건을 갖는 용액을 사용하면 리튬의 회수율이 크게 떨어진다.

[0101] 따라서, 본 실시예와 같이 농축 공정을 적절히 진행하여, 원료 물질인 제1 리튬 함유 용액의 밀도를 특정 범위로 조절함으로써 리튬의 회수율을 향상시킬 수 있다. 아울러, 농축 공정을 진행하는 시간이 짧기 때문에 종래 탄산 나트륨 형태로 리튬을 회수하는 것과 비교하면 리튬 회수 공정의 생산성도 현저하게 향상시킬 수 있다.

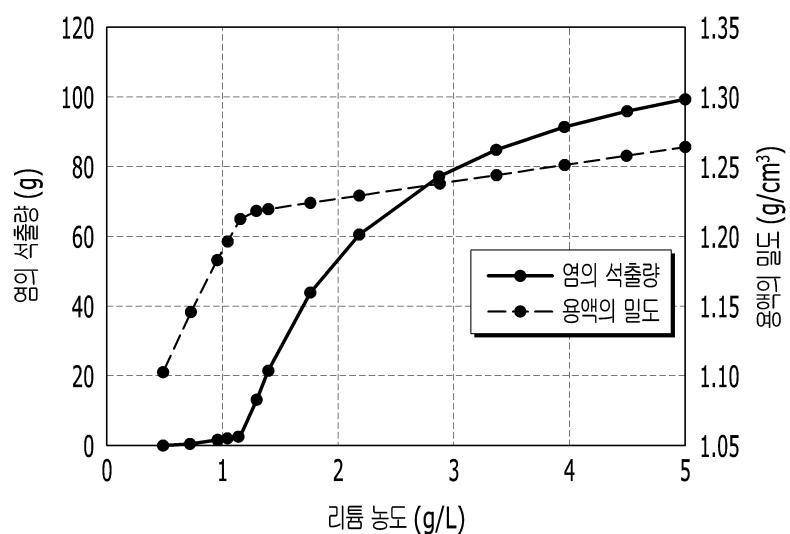
[0103] 본 발명은 상기 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 제조될 수 있으며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

도면

도면1



도면2



도면3

