



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2016년11월10일  
 (11) 등록번호 10-1674393  
 (24) 등록일자 2016년11월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
 C25B 7/00 (2006.01) C01D 15/02 (2006.01)  
 C01D 15/08 (2006.01) C22B 26/12 (2006.01)  
 C22B 7/00 (2006.01) C25B 1/14 (2006.01)  
 (52) CPC특허분류  
 C25B 7/00 (2013.01)  
 C01D 15/02 (2013.01)  
 (21) 출원번호 10-2015-0093759  
 (22) 출원일자 2015년06월30일  
 심사청구일자 2015년06월30일  
 (56) 선행기술조사문헌  
 KR1020110036772 A\*  
 US19522608465 A1\*  
 KR1020120063069 A\*  
 JP2012171827 A\*  
 \*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자  
**재단법인 포항산업과학연구원**  
 경북 포항시 남구 청암로 67 (효자동)  
 (72) 발명자  
**이현우**  
 경상북도 포항시 남구 연일읍 유강길 28 102동  
 907호 (유강리, 유강청구아파트)  
**김기영**  
 경상북도 포항시 남구 지곡로 155 8동 1202호 (지곡동, 교수아파트)  
 (뒷면에 계속)  
 (74) 대리인  
**특허법인씨엔에스**

전체 청구항 수 : 총 20 항

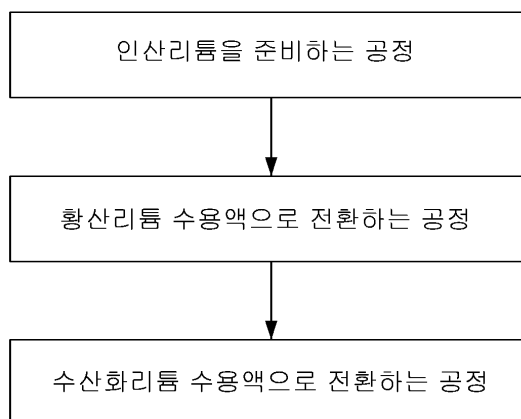
심사관 : 김재중

**(54) 발명의 명칭 수산화리튬 및 탄산리튬 제조방법**

**(57) 요약**

본 개시의 일 측면은, 인산리튬을 준비하는 단계; 상기 인산리튬에 황산에 용해시키는 단계; 상기 황산에 용해된 인산리튬에 알코올을 가하여 황산리튬을 석출시킴과 동시에 부산물로 석출 여액을 수득하는 단계; 상기 황산리튬에 물을 가하여 황산리튬 수용액을 수득하는 단계; 및 바이폴라 전기투석장치를 이용하여, 상기 황산리튬 수용액으로부터 수산화리튬 수용액을 수득함과 동시에 부산물로 황산 수용액을 수득하는 단계;를 포함하는 수산화리튬 제조방법을 제공한다.

**대표도** - 도1



(52) CPC특허분류

*C01D 15/08* (2013.01)

*C22B 26/12* (2013.01)

*C22B 7/00* (2013.01)

*C25B 1/14* (2013.01)

(72) 발명자

**박광석**

경상북도 포항시 남구 지곡로 319 314동 403호 (지곡동, 지곡그린빌라)

**정우철**

경상북도 포항시 남구 연일읍 유강길9번길 62 10 2동 604호 (유강리, 대림한숲타운1차아파트)

**박운경**

경상북도 포항시 남구 연일읍 유강길 28 101동 703호 (유강리, 유강청구아파트)

**이명규**

대전광역시 유성구 배울2로 78운암네오미아 609동 1701호

**박성국**

경상북도 포항시 남구 효자로77번길 22 (대잠동)

**이상길**

경상북도 포항시 남구 지곡로 294 210동 702호 (지곡동, 효자그린2차아파트)

**위진엽**

경상북도 포항시 남구 지곡로 260 108동 905호 (지곡동, 효자그린1차아파트)

**명세서**

**청구범위**

**청구항 1**

인산리튬을 준비하는 단계;

상기 인산리튬에 황산에 용해시키는 단계;

상기 황산에 용해된 인산리튬에 알코올을 가하여 황산리튬을 석출시킴과 동시에 부산물로 석출 여액을 수득하는 단계;

상기 황산리튬에 물을 가하여 리튬 이온 농도는 15~35g/L의 황산리튬 수용액을 수득하는 단계; 및

바이폴라 전기투석장치를 이용하여, 상기 황산리튬 수용액으로부터 수산화리튬 수용액을 수득함과 동시에 부산물로 황산 수용액을 수득하는 단계;

를 포함하는 수산화리튬 제조방법.

**청구항 2**

제1항에 있어서,

상기 인산리튬을 준비하는 단계는,

리튬 함유 용액을 준비하는 단계; 및

상기 리튬 함유 용액에 인 공급 물질을 투입하여 용존 리튬을 인산리튬으로 석출시키는 단계;를 포함하는 수산화리튬의 제조방법.

**청구항 3**

제2항에 있어서,

상기 리튬 함유 용액에 인 공급 물질을 투입하기 전, 상기 리튬 함유 용액 내 2가 이온 불순물을 제거하는 단계;를 더 포함하는 수산화리튬의 제조방법.

**청구항 4**

제3항에 있어서,

상기 2가 이온 불순물을 제거하는 단계는, 상기 리튬 함유 용액에 수산화나트륨(NaOH), 탄산나트륨(Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), 수산화칼슘(Ca(OH)<sub>2</sub>) 및 황산나트륨(Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)으로부터 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 화합물을 투입하여 칼슘 이온(Ca<sup>2+</sup>) 및 마그네슘 이온(Mg<sup>2+</sup>)을 제거하는 것인 수산화리튬의 제조방법.

**청구항 5**

제2항에 있어서,

상기 리튬 함유 용액은, 해양에서 용존하는 리튬을 추출한 용액, 폐리튬전지를 재활용하는 공정에서 발생한 용액, 리튬 광석을 침출시킨 용액, 염수, 리튬 함유 온천수, 리튬 함유 지하수 및 리튬 함유 간수로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 수산화리튬의 제조방법.

**청구항 6**

제2항에 있어서,

상기 인산리튬을 증류수를 이용하여 세척하는 단계;를 더 포함하는 수산화리튬의 제조방법.

**청구항 7**

제1항에 있어서,

상기 황산에 용해된 인산리튬의 리튬 이온 농도는 40g/L 이하인 수산화리튬의 제조방법.

**청구항 8**

제1항에 있어서,

상기 황산리튬을 석출시키는 단계에서 가하는 알코올의 부피는 상기 황산에 용해된 인산리튬의 부피 대비 2배 이상인 수산화리튬의 제조방법.

**청구항 9**

제1항에 있어서,

상기 알코올은 메탄올, 에탄올, 프로판올 및 부탄올로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 수산화리튬의 제조방법.

**청구항 10**

제1항에 있어서,

상기 석출 여액을 분별 증류하여, 알코올과 인산 수용액으로 분리하는 단계;를 더 포함하는 수산화리튬의 제조방법.

**청구항 11**

제10항에 있어서,

상기 석출 여액의 분별 증류에 의해 분리된 알코올은, 상기 황산리튬 석출시키는 단계의 알코올의 전부 또는 일부로 이용되는 수산화리튬의 제조방법.

**청구항 12**

제2항에 있어서,

상기 석출 여액을 분별 증류하여, 알코올과 인산 수용액으로 분리하는 단계;를 더 포함하고,

상기 석출 여액의 분별 증류에 의해 분리된 인산 수용액은, 상기 용존 리튬을 인산리튬으로 석출시키는 단계에서 인 공급 물질로 이용되는 수산화리튬의 제조방법.

**청구항 13**

삭제

**청구항 14**

제1항에 있어서,

상기 수산화리튬 수용액을 수득함과 동시에 부산물로 상기 황산 수용액을 수득하는 단계는,

양극이 포함된 양극셀, 제1 바이폴라막, 음이온 선택형 투석막, 양이온 선택형 투석막, 제2 바이폴라막 및 음극이 포함된 음극셀이 순차로 배치된 바이폴라 전기투석장치를 준비하는 단계;

상기 황산리튬 수용액을 상기 양이온 선택형 투석막과 상기 음이온 선택형 투석막 사이에 투입하고, 물을 상기 제1 바이폴라막과 상기 음이온 선택형 투석막 사이, 및 상기 제2 바이폴라막과 상기 양이온 선택형 투석막 사이에 각각 투입하는 단계; 및

상기 바이폴라 전기투석장치에 전류를 인가하는 단계;를 포함하는 수산화리튬의 제조방법.

**청구항 15**

제14항에 있어서,

상기 바이폴라 전기투석장치에 투입하는 상기 물의 중량에 대한 상기 황산리튬 수용액의 중량의 비는 2 내지 20인 수산화리튬의 제조방법.

**청구항 16**

제1항에 있어서,

상기 바이폴라 전기투석장치에 의해 얻어진 수산화리튬 수용액의 리튬 이온 농도는 15~35g/L인 수산화리튬의 제조방법.

**청구항 17**

제1항에 있어서,

상기 바이폴라 전기투석장치에 의해 얻어진 황산 수용액의 농도는 0.3M 내지 3.0M인 수산화리튬의 제조방법.

**청구항 18**

제1항에 있어서,

상기 바이폴라 전기투석장치에 의해 얻어진 황산 수용액은 상기 인산리튬을 황산에 용해시키는 단계의 황산의 전부 또는 일부로 이용되는 수산화리튬의 제조방법.

**청구항 19**

제1항에 있어서,

상기 수산화리튬 수용액을 농축 및 결정화하는 단계;를 더 포함하는 수산화리튬의 제조방법.

**청구항 20**

제1항 내지 제12항 및 제14항 내지 19항 중 어느 한 항의 방법에 의해 얻어진 수산화리튬 수용액을 준비하는 단계; 및

상기 수산화리튬 수용액을 탄산화하여, 탄산리튬을 얻는 단계;를 포함하는 탄산리튬의 제조방법.

**청구항 21**

제20항에 있어서,

상기 탄산리튬을 얻는 단계는, 상기 수산화리튬 수용액과 이산화탄소(CO<sub>2</sub>)의 반응에 의해 수행되는 탄산리튬의 제조방법.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 개시는 수산화리튬 및 탄산리튬을 제조하는 방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 인산리튬을 이용하여 수산화리튬 및 탄산리튬을 제조하는 방법에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 상업적인 관점에서 볼 때, 일정 농도 이상의 순도를 가지는 수산화리튬 및 탄산리튬을 경제적으로 제조하기 위해서는, 리튬 함유 용액 내에 존재하는 불순물들은 제거하되, 리튬의 농도는 탄산화에 적절한 정도로 농축할 필요가 있다.

[0003] 그러나, 전체 비용 중에서 위와 같은 불순물 제거 비용 및 리튬의 농축 비용이 대부분을 차지하고 있어 문제되며, 이를 해소하기 위한 연구들이 이어지고 있다.

[0004] 우선, 이온 성분의 불순물들을 특정 농도 이하로 제거하기 위한 방법으로는 화학적 석출 방법이 일반적으로 알려져 있다. 그러나, 이를 위한 화학 약품 비용이 과다하게 지출될 뿐만 아니라, 투입된 화학 약품은 또 다른 불순물이 되어 이를 다시 정제해야 하는 문제점이 지적된다.

[0005] 한편, 리튬을 농축하기 위한 방법으로는, 태양열을 이용하여 자연 상태의 염수를 증발시켜 불순물을 제거하여 리튬을 농축하는 기술이 제안된 바 있다. 그러나, 자연 증발에 의존하는 경우 1년 이상의 긴 시간이 소요되므로, 이러한 시간적 문제를 해결하기 위하여 광대한 증발 설비(예를 들면, 증발용 인공 연못 등)가 필요하게 되며, 이 경우 고가의 설비 투자비, 운전비, 관리 유지비 등이 추가로 발생된다.

[0006] 따라서, 일정 농도 이상의 순도를 가지는 수산화리튬 및 탄산리튬을 경제적으로 제조하기 위하여, 화학적 석출 방법 및 자연 증발법을 대체할 수 있는 기술이 요구되나, 아직까지 효과적인 대안이 제시되지 못한 실정이다.

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0007] 본 개시의 목적 중 하나는 높은 효율 및 낮은 공정 비용으로 고순도 및 고농도 수산화리튬 및 탄산리튬을 제조하는 방법을 제공하는 것이다.

**과제의 해결 수단**

[0008] 본 개시의 일 측면은, 인산리튬을 준비하는 단계; 상기 인산리튬에 황산에 용해시키는 단계; 상기 황산에 용해된 인산리튬에 알코올을 가하여 황산리튬을 석출시킴과 동시에 부산물로 석출 여액을 수득하는 단계; 상기 황산리튬에 물을 가하여 황산리튬 수용액을 수득하는 단계; 및 바이폴라 전기투석장치를 이용하여, 상기 황산리튬 수용액으로부터 수산화리튬 수용액을 수득함과 동시에 부산물로 황산 수용액을 수득하는 단계;를 포함하는 수산

화리튬 제조방법을 제공한다.

[0009] 본 개시의 다른 일 측면은, 상기 방법에 의해 얻어진 수산화리튬 수용액을 준비하는 단계; 및 상기 농축된 수산화리튬 수용액을 탄산화하여, 탄산리튬을 얻는 단계;를 포함하는 탄산리튬의 제조방법을 제공한다.

**발명의 효과**

[0010] 본 개시의 여러 효과 중 하나로서, 높은 효율 및 낮은 공정 비용으로 고순도 및 고농도 수산화리튬 및 탄산리튬을 수득할 수 있는 장점이 있다.

[0011] 본 개시의 여러 효과 중 하나로서, 2가 이온 불순물에 의한 파울링 문제의 발생을 용이하게 방지할 수 있는 장점이 있다.

[0012] 본 개시의 여러 효과 중 하나로서, 전 공정이 액체상 반응으로 진행되어 핸들링(handling)이 용이한 장점이 있다.

[0013] 본 개시의 여러 효과 중 하나로서, 2차 부산물의 발생이 없어 수산화리튬 및탄산리튬을 친환경적으로 제조할 수 있는 장점이 있다.

[0014] 본 개시의 다양하면서도 유익한 장점과 효과는 상술한 내용에 한정되지 않으며, 본 발명의 구체적인 실시 형태를 설명하는 과정에서 보다 쉽게 이해될 수 있을 것이다.

**도면의 간단한 설명**

[0015] 도 1은 본 개시에 따른 수산화리튬 및 탄산리튬을 제조하는 방법을 개략적으로 나타낸 순서도이다.  
 도 2는 바이폴라 전기투석장치(100)를 개략적으로 나타낸 개략도이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0016] 이하, 수산화리튬 및 탄산리튬의 제조방법에 대하여 상세히 설명한다.

[0017] 본 명세서에서 사용되는 모든 용어(기술 및 과학적 용어를 포함)는, 다른 정의가 없다면, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 공통적으로 이해될 수 있는 의미로 사용될 수 있다. 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. 또한 단수형은 문구에서 특별히 언급하지 않는 한 복수형도 포함할 수 있다.

[0018] 앞서 설명한 바와 같이, 화학적 석출 방법 및 자연 증발법은 일정 농도 이상의 순도를 가지는 수산화리튬 및 탄산리튬을 경제적으로 제조하는 방법으로 부적절하므로, 이들을 대체할 방법이 요구된다.

[0019] 본 발명자들은, i) 인산리튬을 황산리튬 수용액으로 전환하는 공정, ii) 상기 황산리튬 수용액을 수산화리튬으로 전환하는 공정을 포함하는 일련의 공정을 제시하며, 상기 각 공정에서는, 다음과 같은 문제를 고려하였다.

[0020] i) 우선, 상기 인산리튬을 황산리튬 수용액으로 전환하는 공정은, 인산리튬을 황산에 용해시킨 후, 알코올을 가하여 황산리튬을 석출시킴과 동시에 석출 여액을 분리한 후, 상기 석출된 황산리튬에 물을 가하여 황산리튬 수용액을 수득하는 공정에 해당된다.

[0021] 구체적으로, 인산리튬을 황산에 용해시키면, 화학적 반응에 의해 고농도의 황산리튬이 생성됨과 동시에, 부산물로 인산이 생성된다. 이러한 생성물을 바로 탄산화 공정에 투입할 경우, 상기 황산리튬의 탄산화에 의해 탄산리

튬이 생성됨과 동시에, 상기 인산에 의한 불순물이 다량으로 생성될 수 밖에 없다. 한편, 상기 인산은 고가의 물질이며, 환경 유해 물질인 인(P)을 포함하는 물질이기도 하다.

[0022] 이를 고려하면, 리튬이 고농도로 농축된 황산리튬을 수득하면서도, 상기 황산리튬과 별도로 상기 인산을 회수하여 재활용할 수 있어야 하는데, 알코올 첨가에 의한 염석(salting out) 효과가 이를 가능하게 한다. 한편, 황산리튬 석출 후 남은 석출 여액은 분별 증류에 의해 알코올과 인산 수용액으로 용이하게 분리할 수 있다.

[0023] ii) 다음으로, 상기 황산리튬을 수산화리튬으로 전환하는 공정은, 상기 분리된 황산리튬 수용액을 바이폴라 전기투석장치에 투입하여 수산화리튬 수용액 및 황산 수용액으로 분리하는 공정에 해당된다.

[0024] 구체적으로, 상기 분리된 황산리튬 수용액을 바로 탄산화하기 위해서는, 가성 소다 등의 첨가제를 투입하여 pH를 11 부근으로 조성하여야 하며, 이때 수득되는 탄산리튬에는 상기 첨가제에 의한 불순물이 다량 포함될 수 밖에 없고, 열수 세정 등의 추가 공정이 불가피하여 리튬 회수율 감소 및 비용 증가 문제가 발생하게 된다.

[0025] 이와 달리, 수산화리튬은 탄산화 공정에서 pH를 높이기 위한 첨가제를 투입할 필요가 없기 때문에, 추가 공정 없이 고회수율로 탄산리튬을 제조할 수 있다. 상기 바이폴라 전기투석장치는, 상기 황산리튬을 고농도의 수산화리튬으로 전환하면서, 부산물인 황산과는 효과적으로 분리시킬 수 있다.

[0026] 종합적으로, 상기 각 공정에서는 리튬이 고농도로 농축됨과 동시에, 필연적으로 발생하는 부산물과는 효과적으로 분리되므로, 상기 각 물질을 높은 효율로 수득할 수 있을 뿐만 아니라, 부산물은 적합한 공정으로 이송하여 재활용할 수 있어 경제적이다.

[0027] 이러한 일련의 공정을 개략적으로 요약하면 도 1과 같으며, 이를 참고하여 각각의 공정에 대해 보다 상세히 설명하기로 한다.

[0028] 인산리튬을 준비하는 공정

[0029] 상기 인산리튬은, 리튬 함유 용액(예를 들면, 해양에서 용존하는 리튬을 추출한 용액, 페리튬전지를 재활용하는 공정에서 발생한 용액, 리튬 광석을 침출시킨 용액, 염수, 리튬함유 운천수, 리튬함유 지하수, 리튬함유 간수 등)을 준비한 후, 상기 리튬 함유 용액에 인 공급 물질을 투입하여 용존 리튬을 인산리튬으로 석출시킴으로써, 수득될 수 있다.

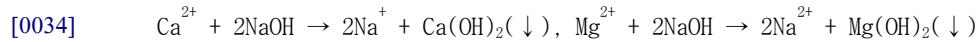
[0030] 상기 리튬 함유 용액에 포함된 일반적인 성분들은  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$  등이 있다. 그런데, 본 발명의 구현예들에 따른 염화리튬, 수산화리튬, 및 탄산리튬의 제조 공정에서는 상기  $Li^+$ 을 제외한 모든 성분들은 불순물이라 할 수 있으며, 특히 상기 탄산리튬의 제조 공정에서는 상기 불순물들이 함께 탄산화되어 탄산리튬과 함께 석출될 수 있으므로, 상기 불순물들을 제거할 필요가 있다.

[0031] 상기 불순물 중에서도  $Ca^{2+}$  및  $Mg^{2+}$ 와 같은 2가 이온은, 열수 세정에 의하더라도 용해도가 낮아 제거하기 어려운 성분에 해당될 뿐만 아니라, 후술되는 바이폴라 전기투석장치에서 양이온 선택형 투석막의 표면에 석출되어 막 오염을 유발할 수 있기 때문에, 상기 리튬 함유 용액에 인 공급 물질을 투입하기에 앞서 미리 제거함이 바람직하다.

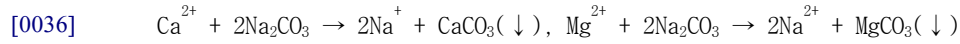


[0032] 상기  $\text{Ca}^{2+}$  및 상기  $\text{Mg}^{2+}$ 의 제거 방법은, 특별히 한정되지 않으나, 하기 반응식 1 내지 3 등을 이용하는 것일 수 있다.

[0033] [반응식 1]



[0035] [반응식 2]



[0037] [반응식 3]



[0039] 상기 반응식 1 내지 3을 고려하면, 상기 리튬 함유 용액에  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  등을 적정하게 투입함으로써 상기 리튬 함유 용액에 함유된  $\text{Ca}^{2+}$  및  $\text{Mg}^{2+}$ 를  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{MgCO}_3$ ,  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$  등으로 석출시킬 수 있다.

[0040] 상기  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ 를 선택적으로 분리하여 제거한 리튬 함유 용액에는  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ 가 잔류하게 된다. 여기에 인 공급 물질을 투입한 다음 pH를 적절하게 조절하면, 인산리튬을 수득할 수 있다.

[0041] 상기 인 공급 물질의 예로는, 인산 등을 들 수 있다. 본 발명의 일 구현예에서는, 원료 비용을 절감하면서도 환경 오염을 방지하기 위하여, 후술할 바와 같이, 인산리튬을 염화리튬으로 전환하는 공정에서 부산물로 생성되는 인산 수용액을 재활용하여 상기 인 공급 물질로 사용할 수 있다.

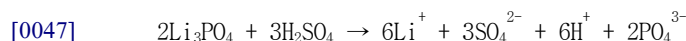
[0042] 이후, 선택적으로, 상기 인산리튬을 증류수를 이용하여 세척할 수 있다. 이는 수득된 인산리튬에 잔류하는  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cl}^-$  등을 제거하여 인산리튬의 순도를 향상시키기 위함이다.

[0043] 인산리튬을 황산리튬 수용액으로 전환하는 공정

[0044] 전술한 바와 같이, 리튬이 고농도로 농축된 황산리튬을 수득하면서도, 상기 황산리튬과 별도로 인산을 회수하여 재활용하기 위하여, 인산리튬을 황산에 용해시킨 후, 알코올을 가하여 황산리튬을 석출시킴과 동시에 부산물로 석출 여액을 수득하고, 상기 석출된 황산리튬에 물을 가하여 황산리튬 수용액을 수득한다.

[0045] 상기 인산리튬의 상기 황산에의 용해는 하기 반응식 4에 의해 이뤄질 수 있다.

[0046] [반응식 4]



[0048] 이때, 상기 황산에 용해된 인산리튬의 리튬 이온 농도는 40g/L 이하로 제어함이 바람직하다. 상기 리튬 이온 농도가 40g/L을 초과할 경우, 황산리튬 수용액의 점도가 높아지고, 고농도의 산을 사용해야 해 핸들링이 어려울 수 있다. 한편, 본 발명에서는 상기 리튬 이온 농도의 하한은 특별히 한정하지 않으나, 반응기 용량 증대에 따른 설비 투자비 증가 등의 문제를 회피하기 위한 측면에서 그 하한을 5g/L로 한정할 수 있다.

- [0049] 상기 황산리튬의 석출은, 전술한 바와 같이, 염석(salting out)의 원리와 황산리튬이 알코올에 용해되지 않는 특성을 이용한 것으로, 상기 알코올은 물분자를 수화시킴으로써 황산리튬의 물에 대한 용해도를 현저히 저감시키게 되고, 이에 따라 황산리튬이 석출되게 되는 것이다.
- [0050] 이때, 상기 황산리튬을 석출시키기 위해 가하는 알코올의 부피는 상기 황산에 용해된 인산리튬의 부피 대비 2배 이상일 수 있다. 상기 알코올의 부피가 상기 황산에 용해된 인산리튬의 부피 대비 2배 미만일 경우, 수화된 물 분자의 밀도가 낮아 황산리튬 회수율이 저조할 수 있다. 한편, 가해지는 알코올의 양이 많을수록 황산리튬 회수에 유리하므로 그 상한에 대해서는 특별히 한정하지 않으나, 경제성을 고려하여 그 상한을 10배로, 보다 바람직하게는 4배로 한정할 수는 있다.
- [0051] 상기 알코올의 종류는 특별히 한정하지 않으며, 예를 들면, 메탄올, 에탄올, 프로판올 및 부탄올로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.
- [0052] 한편, 상기 부산물로 수득되는 석출 여액은 분별 증류에 의해 알코올과 인산 수용액으로 분리할 수 있다. 분별 증류란, 서로 섞여 있는 액체 혼합물을 끓는점 차이를 이용해 분리하는 방법으로, 상기 석출여액을 알코올의 끓는점 이상, 물의 끓는점 미만의 온도로 가열함으로써, 알코올과 인산 수용액을 용이하게 분리할 수 있다.
- [0053] 상기 알코올은 상기 황산리튬을 석출시키는 단계에서 이용되는 알코올의 전부 또는 일부로 이용될 수 있다.
- [0054] 또한, 상기 인산 수용액은 상기 용존 리튬을 인산리튬으로 석출시키는 공정에서 인 공급 물질로 이용될 수 있다.
- [0055] 한편, 석출된 황산리튬에 물을 가하여 황산리튬 수용액을 수득할 수 있으며, 이때, 상기 황산리튬 수용액의 리튬 이온 농도는 15~35g/L으로 제어하는 것이 바람직하다. 상기 리튬 이온 농도가 15g/L 미만인 경우에는 탄산리튬 제조시 회수율이 떨어져 경제성이 저하될 수 있으며, 반면 35g/L를 초과하는 경우에는 수산화리튬 석출이 발생하여 전기투석막의 파울링 등이 야기될 수 있다.
- [0056] 황산리튬 수용액을 수산화리튬 수용액으로 전환하는 공정
- [0057] 도 2는 바이폴라 전기투석장치(100)를 개략적으로 나타낸 개략도이다. 도 2를 참조하면, 상기 바이폴라 전기투석장치(100)는 양극(110)이 포함된 양극셀, 제1 바이폴라막(120), 음이온 선택형 투석막(130), 양이온 선택형 투석막(140), 제2 바이폴라막(150), 음극(160)이 포함된 음극셀이 순서대로 배치된 것일 수 있다.
- [0058] 이러한 바이폴라 전기투석장치(100)에 대해, 상기 황산리튬 수용액을 상기 음이온 선택형 투석막(130)과 상기 양이온 선택형 투석막(140) 사이에 투입하고, 물을 상기 제1 바이폴라막(120)과 상기 음이온 선택형 투석막(130) 사이, 및 상기 제2 바이폴라막(150)과 상기 양이온 선택형 투석막(140) 사이에 각각 투입하여 바이폴라 전기 투석을 준비할 수 있다.
- [0059] 이처럼 상기 황산리튬 수용액 및 상기 물이 투입되는 바이폴라 전기투석장치에 전기를 인가하면, 상기 각 바이폴라막에서 상기 농축액인 물의 가수분해가 일어나고, 상기 황산리튬 수용액 내 양이온 및 음이온은 전기 영동 효과에 의하여 각각 상기 음극(160) 및 상기 양극(110) 쪽으로 이동하게 된다.

- [0060] 이때, 상기 바이폴라 전기투석장치에 투입되는 상기 물의 중량에 대한 상기 황산리튬 수용액의 중량의 비는 2 내지 20일 수 있다. 여기서, 상기 물의 투입량은, 상기 제1 바이폴라막(120)과 상기 음이온 선택형 투석막(130) 사이, 및 상기 제2 바이폴라막(150)과 상기 양이온 선택형 투석막(140) 사이에 각각 투입되는 물의 투입량을 의미한다.
- [0061] 만약 상기 물의 투입량이 상기 범위 미만의 소량일 경우, 수득되는 수산화리튬 수용액의 농도가 지나치게 높아지며, 농도차에 의한 확산력이 발생하여 전압 상승, 전류 감소, 전류 효율 감소, 전력비 상승 등을 유발하게 된다.
- [0062] 이와 달리, 상기 물의 투입량이 상기 범위 초과와 과량일 경우, 수득되는 수산화리튬 수용액의 농도가 지나치게 낮아지며, 이를 이용하여 수산화리튬 및 탄산리튬을 제조하기 위해서는 추가적인 농축 공정이 필요하며, 에너지 비용이 발생하게 된다.
- [0063] 여기서 본 발명의 실시예에서 사용한 물은 불순물을 포함하지 않는 순수가 바람직하며, 이러한 순수는 증류수를 포함하고, 이온교환수가 보다 바람직하다.
- [0064] 상기 제2 바이폴라막(150)에서 발생된 수산화 이온 및 상기 이동된 리튬 이온이 상기 양이온 선택형 투석막(140)과 상기 제2 바이폴라막(150) 사이에서 농축되어, 수산화리튬 수용액으로 만들어질 수 있다. 또한, 상기 제1 바이폴라막(120)에서 발생된 수소 이온 및 상기 이동된 황산 이온이 상기 음이온 선택형 투석막(130)과 상기 제1 바이폴라막(120) 사이에서 농축되어, 황산 수용액으로 만들어질 수 있다.
- [0065] 이에 따라, 상기 수산화리튬 수용액은 상기 제2 바이폴라막(150)과 상기 양이온 선택형 투석막(140) 사이에서 회수되고, 상기 황산 수용액은 상기 제1 바이폴라막(120)과 음이온 선택형 투석막(130) 사이에서 회수할 수 있다.
- [0066] 결과적으로는, 상기 황산리튬 수용액을 원료 물질로 하고, 상기 바이폴라 전기투석장치(100)를 사용하면, 리튬 이온 고농도로 농축된 수산화리튬 수용액이 제조되며, 이와 동시에 생성되는 황산 수용액과는 효과적으로 분리될 수 있다.
- [0067] 이때의 화학 반응을 종합하여 나타내면 하기 반응식 5와 같다.
- [0068] [반응식 5]
- [0069] 
$$\text{Li}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{LiOH} + \text{H}_2\text{SO}_4$$
- [0070] 이때, 상기 바이폴라 전기투석장치(100)에 의해 얻어진 상기 수산화리튬 수용액의 리튬 이온 농도는 15~35g/L일 수 있다. 상기 리튬 이온 농도가 15g/L 미만인 경우에는 탄산리튬 제조시 회수율이 떨어져 경제성이 저하될 수 있으며, 반면 35g/L를 초과하는 경우에는 수산화리튬 석출이 발생하여 전기투석막의 파울링 등이 야기될 수 있다.
- [0071] 이때, 상기 황산 수용액의 농도는 0.3M 내지 3.0M 일 수 있다. 구체적으로, 상기 황산 수용액을 회수하여 재사용하기 위해, 그 농도가 0.3M 이상으로 확보될 필요가 있다. 다만, 3.0M 을 초과하는 농도의 황산 수용액을 재사용할 경우, 농도차에 의한 확산력이 발생하여 전압 상승, 전류 감소, 전류 효율 감소, 전력비 상승을 유발하게 되므로, 상기 황산 수용액은 3.0M 이하로 회수할 필요가 있다.

- [0072] 상기 황산 수용액은 상기 인산리튬을 황산에 용해시키는 단계에 이용되는 황산의 전부 또는 일부로 이용될 수 있다.
- [0073] 아울러, 상기 수산화리튬 수용액은, 필요에 따라, 농축 및 결정화 공정을 거쳐 분말의 형태로 회수하거나, 탄산리튬을 제조하기 위한 원료 물질로 사용할 수 있다.
- [0074] 상기 수산화리튬 수용액으로부터 탄산리튬의 제조는, 상기 수산화리튬 수용액의 탄산화에 의할 수 있다. 상기 수산화리튬 수용액에 이산화탄소를 분사함으로써 상기 수산화리튬 수용액을 용이하게 탄산화할 수 있다.
- [0075] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 보다 구체적으로 설명한다. 다만, 하기하는 실시예는 본 발명을 예시하여 구체화하기 위한 것일 뿐, 본 발명의 권리범위를 제한하기 위한 것이 아니라는 점에 유의할 필요가 있다. 본 발명의 권리범위는 특허청구범위에 기재된 사항과 이로부터 합리적으로 유추되는 사항에 의하여 결정되는 것이기 때문이다.
- [0076] **(실시예)**
- [0077] (1) 인산리튬의 준비
- [0078]  $\text{Li}^+$  1,000mg/L,  $\text{Na}^+$  90,000mg/L,  $\text{K}^+$  10,000mg/L,  $\text{Ca}^{2+}$  9,000mg/L,  $\text{Mg}^{2+}$  7,000mg/L를 함유하는 염수 모사 용액(리튬 함유 용액)을 준비하였다. 이후, 상기 염수 모사 용액에  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  및  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 를 투입하여  $\text{Ca}^{2+}$  및  $\text{Mg}^{2+}$ 를 제거하였다. 이후, 인산 및 수산화나트륨을 투입하여 인산리튬을 제조한 후, 증류수를 이용하여 세척하였다.
- [0079] (2) 황산리튬의 제조
- [0080] 상기 인산리튬을 황산에 용해시킨 후, 알코올을 가하여 황산리튬을 석출시킴과 동시에 인산 수용액을 분리한 후, 상기 석출된 황산리튬에 물을 가하여 황산리튬 수용액을 수득하였다.
- [0081] 구체적으로, 인산리튬 1mol을 20중량%의 황산용액 1L에 용해시켰다. 이때 황산리튬 수용액의 리튬 농도는 20.6g/L였고, 인 농도는 29.8g/L였다. 이후, 에탄올 3L를 투입하여 황산리튬을 석출시켰으며, 석출된 황산리튬 고상의 무게는 163g(건조 후)이었다. 이후, 석출 여액을 분별 증류하여 에탄올 및 인산 수용액을 분리하였으며, 분리된 인산 수용액의 인 농도는 9.5중량%였다. 이로부터 원료 물질인 인산리튬의 리튬 중 98%가 황산리튬으로 전환된 것을 알 수 있다.
- [0082] (3) 수산화리튬의 제조
- [0083] 상기 회수된 황산리튬 수용액을 원료 물질로 사용하고, 도 2의 바이폴라 전기투석장치를 사용하여, 수산화리튬을 제조하였다.
- [0084] 구체적으로 상기 회수된 고상의 황산리튬 163g에 물 920mL를 가하여 리튬 농도 20g/L의 수용액 1L를 제조하였다. 이와 같이 제조된 황산리튬 수용액 1L를 사용하고 물 0.5L를 사용하여 도 3에 도시된 바와 같이 바이폴라 전기투석 장치에 투입하면서 110분 동안 30V의 전압으로 4.4A의 전류를 인가하였다.
- [0085] 그 결과, 상기 바이폴라 전기투석장치의 음이온 선택형 투석막 및 제1 바이폴라막 사이에서 황산 수용액을 회수하고, 양이온 선택형 투석막 및 제2 바이폴라막 사이에서 수산화리튬 수용액을 회수할 수 있었다.
- [0086] 이때, 상기 회수된 수산화리튬 수용액 내 리튬 농도는 18.5g/L인 것으로 측정되었고, 이때의 리튬 전환율은 92.5%임을 알 수 있다.

표 1

[0087]

구분	Li	Na	K	Ca	Mg	P	기타
인산리튬(중량%)	17.36	0.41	0.06	0.007	0.008	26.33	0.5
황산에 용해된 인산리튬(mg/L)	20,579	344	21	68	11	29,750	-
황산리튬 수용액(mg/L)	20,100	150	12	3.1	1.1	-	-
수산화리튬 수용액(mg/L)	18,512	139.5	10.8	-	-	-	-

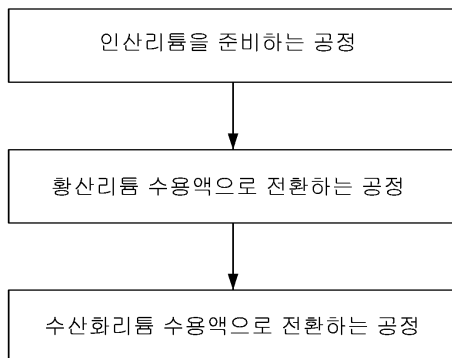
부호의 설명

[0088]

- 100: 바이폴라 전기투석장치
- 110: 양극
- 120: 제1 바이폴라막
- 130: 음이온 선택형 투석막
- 140: 양이온 선택형 투석막
- 150: 제2 바이폴라막
- 160: 음극

도면

도면1



도면2

