



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년06월13일

(11) 등록번호 10-1405486

(24) 등록일자 2014년06월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C01D 15/02 (2006.01) C01D 15/08 (2006.01)

B01J 19/24 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2012-0035742

(22) 출원일자 2012년04월05일

심사청구일자 2013년07월29일

(65) 공개번호 10-2013-0113287

(43) 공개일자 2013년10월15일

(56) 선행기술조사문헌

KR1020120021675 A

JP2011168461 A\*

KR1020050021856 A

KR1020120015659 A

\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

주식회사 포스코

경상북도 포항시 남구 동해안로 6261 (괴동동)

주식회사 엠플라이

대전 대덕구 문평동 48-21 2동2층

재단법인 포항산업과학연구원

경북 포항시 남구 효자동 산-32번지

(72) 발명자

전웅

경북 포항시 남구 지곡로 155, 6동 404호 (

지곡동, 교수아파트)

김기영

경북 포항시 남구 새천년대로 306, 104동 202호

(효자동, 효자웰빙타운SKView아파트)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

유미특허법인

전체 청구항 수 : 총 21 항

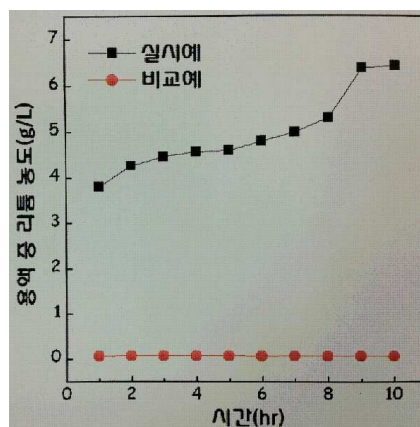
심사관 : 장기완

(54) 발명의 명칭 수산화리튬의 제조 방법 및 이를 이용한 탄산리튬의 제조 방법

### (57) 요약

수산화리튬의 제조 방법 및 이를 이용한 탄산리튬의 제조 방법에 관한 것으로, 인산리튬 입자를 포함하는 인산리튬 수용액을 준비하는 단계; 상기 인산리튬 수용액에 인산 음이온 침전제를 투입하는 단계; 및 상기 인산 음이온 침전제의 양이온과 상기 인산리튬의 인산 음이온이 반응하여 난용성 인산 화합물이 침전되는 단계;를 포함하는 수산화리튬 수용액의 제조 방법을 제공할 수 있다.

대 표 도 - 도2



(72) 발명자

**한기천**

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

**송창호**

인천 연수구 먼우금로 69, 7동 601호 (동춘동, 대동아파트)

**정소라**

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

**이임창**

대전 유성구 관평동 하늘바람 휴먼시아아파트 106동 802호

---

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

인산리튬 입자를 포함하는 인산리튬 수용액을 준비하는 단계;

상기 인산리튬 수용액에 수용성인 인산 음이온 침전제를 투입하는 단계; 및

상기 인산 음이온 침전제의 양이온과 상기 인산리튬의 인산 음이온이 반응하여 난용성 인산 화합물이 침전되는 단계;

를 포함하는 수산화리튬 수용액의 제조 방법.

### 청구항 2

제1항에 있어서,

상기 난용성 인산 화합물의 물에 대한 용해도는 상기 인산리튬보다 낮은 것인 수산화리튬 수용액의 제조 방법.

### 청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 인산 음이온 침전제는 산화물(oxide) 또는 수산화물(hydroxide)인 것인 수산화리튬 수용액의 제조 방법.

### 청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 인산 음이온 침전제의 양이온은 알칼리 토금속(alkaline earth metal)인 것인 수산화리튬 수용액의 제조 방법.

### 청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 인산 음이온 침전제의 양이온은 칼슘, 스트론튬, 바륨, 라듐, 베릴륨, 마그네슘 또는 이들의 조합의 양이온인 것인 수산화리튬 수용액의 제조 방법.

### 청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 인산 음이온 침전제는 수산화칼슘인 것인 수산화리튬 수용액의 제조 방법.

### 청구항 7

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 난용성 인산 화합물은 하이드록시아파타이트(hydroxyapatite)인 것인 수산화리튬 수용액의 제조 방법.

#### 청구항 8

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 인산리튬 수용액 내 인산리튬 입자의 입경은  $0.01\mu\text{m}$  내지  $40\mu\text{m}$  인 것인 수산화리튬 수용액의 제조 방법.

#### 청구항 9

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 인산리튬 수용액 내 인산리튬 입자의 표면적은  $1.0\text{ m}^2/\text{g}$  내지  $100\text{ m}^2/\text{g}$  인 것인 수산화리튬 수용액의 제조 방법.

#### 청구항 10

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 인산 음이온 침전제의 투입량은 상기 인산리튬 수용액 내 인산리튬의 함량에 대해 1당량 이상인 것인 수산화리튬 수용액의 제조 방법.

#### 청구항 11

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 인산리튬 입자를 포함하는 인산리튬 수용액 내 인산리튬의 농도는 0.01% 이상인 것인 수산화리튬 수용액의 제조 방법.

#### 청구항 12

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 침전된 난용성 인산 화합물과 수산화리튬 수용액을 분리하는 단계;를 더 포함하는 것인 수산화리튬 수용액의 제조 방법.

#### 청구항 13

제12항에 있어서,

상기 분리된 수산화리튬 수용액을 역삼투(reverse osmosis)를 이용하여 농축하는 단계를 더 포함하는 것인 수산화리튬 수용액의 제조 방법.

#### 청구항 14

제13항에 있어서,

상기 농축된 수산화리튬 수용액의 농도는 9,000ppm 이상인 것인 수산화리튬 수용액의 제조 방법.

#### 청구항 15

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 인산리튬은 리튬 함유 용액에 인 공급 물질을 투입하여 용존 리튬을 인산리튬으로 석출시키는 방법에 의해 수득된 것인 수산화리튬 수용액의 제조 방법.

#### 청구항 16

제15항에 있어서,

상기 인 공급 물질은 인, 인산 또는 인산염에서 선택된 1종 이상인 것인 수산화리튬 수용액의 제조 방법.

#### 청구항 17

제15항에 있어서,

상기 리튬 함유 용액은 염수인 것인 수산화리튬 수용액의 제조 방법.

#### 청구항 18

제17항에 있어서,

상기 염수에 인 공급 물질을 투입하여 용존 리튬을 인산리튬으로 석출시키기 전에,

상기 염수에 함유된 마그네슘, 붕소 또는 칼슘을 포함하는 불순물을 분리하는 단계;를 포함하는 것인 수산화리튬 수용액의 제조 방법.

#### 청구항 19

제12항에 있어서,

상기 분리된 수산화리튬 수용액을 탄산화 가스 또는 탄산 함유 물질과 반응시켜 탄산리튬을 수득하는 단계를 포함하는 탄산리튬의 제조 방법.

#### 청구항 20

인산리튬 입자를 포함하는 인산리튬 수용액을 준비하는 단계;

상기 인산리튬 수용액에 인산 음이온 침전제를 투입하는 단계; 및

상기 인산 음이온 침전제의 양이온과 상기 인산리튬의 인산 음이온이 반응하여 난용성 인산 화합물이 침전되는 단계;

를 포함하고,

상기 인산 음이온 침전제는 수산화칼슘이고,

상기 난용성 인산 화합물은 하이드록시아파타이트(hydroxyapatite)인 것인 수산화리튬 수용액의 제조 방법.

#### 청구항 21

인산리튬 입자를 포함하는 인산리튬 수용액을 준비하는 단계;

상기 인산리튬 수용액에 인산 음이온 침전제를 투입하는 단계; 및

상기 인산 음이온 침전제의 양이온과 상기 인산리튬의 인산 음이온이 반응하여 난용성 인산 화합물이 침전되는 단계;

를 포함하고,

상기 인산리튬은 리튬 함유 용액에 인 공급 물질을 투입하여 용존 리튬을 인산리튬으로 석출시키는 방법에 의해 수득되고,

상기 리튬 함유 용액은 염수인 것인 수산화리튬 수용액의 제조 방법.

## 명세서

### 기술분야

[0001] 수산화리튬의 제조 방법 및 이를 이용한 탄산리튬의 제조 방법에 관한 것이다.

### 배경기술

[0002] 리튬은 이차전지, 유리, 세라믹, 합금, 윤활유, 제약 등 각종 산업 전반에 다양하게 사용되고 있는데, 특히 리튬 이차전지는 최근 하이브리드 및 전기 자동차의 주요 동력원으로 주목 받고 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) 등으로 알려져 있다. 이들 중 광물 공급원은 스포두민(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  $2.5 \times 10^{11}$  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,  $SO_4$  등의 염류가 함께 용존되어 있다.

[0007] 그리고, 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/L이어서( $Li_2CO_3$  분자량이 74이고 Li의 원자량이 7이므로  $74 \div 14 \approx 5.3$ 이며, 따라서 리튬 농도에 5.3을 곱하면 탄산리튬의 농도를 추정할 수 있음), 상기 탄산리튬 농도의 대부분은 탄산리튬의 용해도 보다 낮기 때문에 석출된 탄산리튬이 재용해됨으로써 리튬 회수율이 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 1년 이상의 장시간에 걸쳐 자연 증발시킴으로서 리튬을 수습배로 농축시킨 다음, Mg, Ca, B 등의 불순물을 침전시켜 제거하고, 탄산리튬의 용해도 이상의 양이 석출하여 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 발생하고, 비가 오는 우기에는 이용이 제한되는 문제가 있었다.

[0011] 또한, 추출된 리튬을 활용 가능한 형태로 전환하기 위해 추가적인 비용과 많은 에너지가 소모되고 있는 실정이

다.

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

- [0012] 본 발명의 일 구현예에서는, 수산화리튬의 제조 방법 및 이를 이용한 탄산리튬의 제조 방법을 제공하여, 낮은 에너지 비용으로 수산화리튬 및 탄산리튬을 수득할 수 있다.
- [0013] 또한, 상기 수산화리튬의 제조 방법 및 이를 이용한 탄산리튬의 제조 방법은 친환경적인 방법일 수 있다.
- [0014] 또한, 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 있다.

### 과제의 해결 수단

- [0015] 본 발명의 일 구현예에서는, 인산리튬 입자를 포함하는 인산리튬 수용액을 준비하는 단계; 상기 인산리튬 수용액에 인산 음이온 침전제를 투입하는 단계; 및 상기 인산 음이온 침전제의 양이온과 상기 인산리튬의 인산 음이온이 반응하여 난용성 인산 화합물이 침전되는 단계;를 포함하는 수산화리튬 수용액의 제조 방법을 제공한다.
- [0016] 상기 난용성 인산 화합물의 물에 대한 용해도는 상기 인산리튬보다 낮을 수 있다.
- [0017] 상기 인산 음이온 침전제는 산화물(oxide) 또는 수산화물(hydroxide)일 수 있다.
- [0018] 상기 인산 음이온 침전제의 양이온은 알칼리 토금속(alkaline earth metal)일 수 있다.
- [0019] 상기 인산 음이온 침전제의 양이온은 칼슘, 스트론튬, 바륨, 라듐, 베릴륨, 마그네슘 또는 이들의 조합의 양이온일 수 있다.
- [0020] 상기 인산 음이온 침전제는 수산화칼슘일 수 있다.
- [0021] 상기 난용성 인산 화합물은 하이드록시아파타이트(hydroxyapatite)일 수 있다.
- [0022] 상기 인산리튬 수용액 내 인산리튬 입자의 입경은 0.01 $\mu$ m내지 40 $\mu$ m일 수 있다.
- [0023] 상기 인산리튬 수용액 내 인산리튬 입자의 표면적은 1.0 m<sup>2</sup>/g내지 100 m<sup>2</sup>/g일 수 있다.
- [0024] 상기 인산 음이온 침전제의 투입량은 상기 인산리튬 수용액 내 인산리튬의 함량에 대해 1당량 이상일 수 있다.
- [0025] 상기 인산리튬 입자를 포함하는 인산리튬 수용액 내 인산리튬의 농도는 0.01%이상일 수 있다. 상기 "%"의 의미는 "중량%"일 수 있다.
- [0026] 상기 침전된 난용성 인산 화합물과 수산화리튬 수용액을 분리하는 단계;를 더 포함할 수 있다.
- [0027] 상기 분리된 수산화리튬 수용액을 역삼투(reverse osmosis)를 이용하여 농축하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0028] 상기 농축된 수산화리튬 수용액의 농도는 9,000ppm 이상일 수 있다.
- [0029] 상기 인산리튬은 리튬 함유 용액에 인 공급 물질을 투입하여 용존 리튬을 인산리튬으로 석출시키는 방법에 의해 수득될 수 있다.
- [0030] 상기 인 공급 물질은 인, 인산 또는 인산염에서 선택된 1종 이상일 수 있다.
- [0031] 상기 리튬 함유 용액은 염수일 수 있다.
- [0032] 상기 염수에 인 공급 물질을 투입하여 용존 리튬을 인산리튬으로 석출시키기 전에, 상기 염수에 함유된 마그네슘, 붕소 또는 칼슘을 포함하는 불순물을 분리하는 단계;를 포함할 수 있다.
- [0033] 상기 분리된 수산화리튬 수용액을 탄산화 가스 또는 탄산 함유 물질과 반응시켜 탄산리튬을 수득하는 단계를 포함할 수 있다.

### 발명의 효과

- [0034] 본 발명의 일 구현예에서는, 수산화리튬의 제조 방법 및 이를 이용한 탄산리튬의 제조 방법을 제공하여, 낮은 에너지 비용으로 수산화리튬 및 탄산리튬을 수득할 수 있다. 보다 구체적으로 높은 설치 및 운영비(예를 들어, 전기 소모량)를 감소시킬 수 있다.
- [0035] 또한, 상기 수산화리튬의 제조 방법 및 이를 이용한 탄산리튬의 제조 방법은 친환경적인 방법일 수 있다.
- [0036] 또한, 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 있다.

### 도면의 간단한 설명

- [0037] 도 1은 본 발명의 일 구현예에 따른 탄산화 장치의 전체적인 구성을 개략적으로 나타낸 구성도이다.
- 도 2는 본 발명의 실시예 및 비교예의 리튬 농도 측정 데이터이다.
- 도 3은 본 발명의 실시예에 따른 탄산리튬의 XRD 데이터이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0038] 이하, 본 발명의 구현예를 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이는 예시로서 제시되는 것으로, 이에 의해 본 발명이 제한되지는 않으며 본 발명은 후술할 청구범위의 범주에 의해 정의될 뿐이다.
- [0039] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 인산리튬 입자를 포함하는 인산리튬 수용액을 준비하는 단계; 상기 인산리튬 수용액에 인산 음이온 침전제를 투입하는 단계; 및 상기 인산 음이온 침전제의 양이온과 상기 인산리튬의 인산 음이온이 반응하여 난용성 인산 화합물이 침전되는 단계;를 포함하는 수산화리튬 수용액의 제조 방법을 제공할 수 있다.
- [0040] 인산리튬( $\text{Li}_3\text{PO}_4$ )은 용해도가 약 0.39g/L (at 20℃)여서 물 속에 비교적 적은 양이 용해되는 물질에 해당한다. 따라서, 상기 인산리튬을 수산화리튬 등과 같이 활용 가능한 물질로 전환하기 위해서는 인산리튬을 산에 녹인 후 NaOH 등과 같은 알칼리를 투입하는 방법, 전기 분해 방법 등을 이용할 수 있다.
- [0041] 본 발명의 일 구현예에서는, 인산리튬 입자를 포함하는 인산리튬 수용액에 인산 음이온 침전제를 투입하여, 난용성 인산 화합물을 침전시키는 방법에 의해 수산화리튬 수용액을 제조할 수 있다.
- [0042] 상기 난용성 인산 화합물의 물에 대한 용해도는 상기 인산리튬보다 낮을 수 있다.
- [0043] 본 발명의 일 구현예의 구체적인 설명을 위해 상기 인산 음이온 침전제의 일 예인 수산화칼슘을 예로 들어 설명하도록 한다.
- [0044] 상기 본 발명의 일 구현예에 따른 수산화리튬 수용액의 제조 방법은 하기 반응식 1에 의해 진행될 수 있다.
- [0045] [반응식 1]
- [0046] 
$$3\text{Li}_3\text{PO}_4 + 5\text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3 \cdot \text{OH} (\text{침전}) + 9\text{Li}^+ + 9\text{OH}^-$$
- [0047] 즉, 인산리튬과 수산화칼슘이 일부 물에 용해되면,  $\text{Ca}^{2+}$  이온이 인산리튬으로부터 생성된 인산 음이온( $\text{PO}_4^{3-}$ )과 반응하여 안정한 난용성 인산 화합물(예를 들어, 하이드록시아파타이트)을 침전시킨다.
- [0048] 상기 난용성 인산 화합물이 침전되고 나면, 용액 중에는  $\text{Li}^+$  와  $\text{OH}^-$ 가 남게 되어 수산화리튬 수용액을 수득할 수 있다.



- [0049] 또한, 상기 난용성 인산 화합물의 침전이 계속 진행되면 용액 중의  $\text{Li}^+$  및  $\text{OH}^-$ 의 농도가 높아져 고농도의 수산화 리튬 수용액을 얻을 수 있다.
- [0050] 상기 구체적인 예에서, 인산리튬과 수산화칼슘의 용해도는 각각 0.39g/L 및 1.73g/L로 모두 난용성 화합물(또는 염)로서 안정한 물질이나, 하이드록시아파타이트의 용해도는 상기 인산리튬과 수산화칼슘에 비해 매우 낮으며, 상기 두 물질보다 더욱 안정한 물질이기 때문에 상기 반응식 1이 정반응으로 진행될 수 있다. 하이드록시아파타이트는 pH가 상승하는 경우 용해도가 거의 0g/L에 가까운 것으로 알려져 있다.
- [0051] 상기 인산 음이온 침전제는 산화물(oxide) 또는 수산화물(hydroxide)일 수 있다. 보다 구체적으로 상기 인산 음이온 침전제는  $\text{OH}^-$ 를 생성시킴과 동시에 인산리튬으로부터 발생하는 인산 음이온과 결합하여 난용성 인산 화합물을 생성시킬 수 있는 물질일 수 있다.
- [0052] 보다 구체적으로 상기 인산 음이온 침전제의 양이온은 알칼리 토금속(alkaline earth metal)일 수 있다.
- [0053] 구체적인 예로, 상기 인산 음이온 침전제의 양이온은 칼슘, 스트론튬, 바륨, 라듐, 베릴륨, 마그네슘 또는 이들의 조합의 양이온일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0054] 예를 들어, 상기 인산 음이온 침전제는  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  등일 수 있다. 또 다른 예로 CaO 등도 가능하다. 예를 들어, CaO의 경우,  $\text{CaCO}_3$ 를 가열하여 얻을 수 있다. 이로부터 얻어진 CaO에 물을 첨가하는 경우  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 가 생성될 수 있다.
- [0055] 상기 인산 음이온 침전제가 수산화칼슘인 경우, 상기 난용성 인산 화합물은 하이드록시아파타이트(hydroxyapatite)일 수 있다.
- [0056] 상기 수득된 하이드록시아파타이트를 황산으로 처리시 석고( $5\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )가 침전되며, 인산( $\text{H}_3\text{PO}_4$ )이 회수된다.
- [0057] 상기 회수된 인산은 본 발명의 인산리튬의 수득 공정에 재이용될 수 있다. 이는 친환경적이며 경제적인 방법이다.
- [0058] 상기 인산리튬 수용액 내 인산리튬 입자의 입경은  $0.01\mu\text{m}$ 내지  $40\mu\text{m}$ 일 수 있다. 또한, 상기 인산리튬 수용액 내 인산리튬 입자의 표면적은  $1.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 내지  $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 일 수 있다. 이러한 범위를 만족하는 경우 난용성 인산리튬이 물에 보다 효과적으로 일부 용해될 수 있다.
- [0059] 상기 인산 음이온 침전제의 투입량은 상기 인산리튬 수용액 내 인산리튬의 함량에 대해 1당량 이상일 수 있다. 보다 구체적으로 2당량 이상일 수 있다. 상기 범위를 만족하는 경우 반응 속도 측면에서 유리할 수 있다.
- [0060] 또한, 상기 수산화리튬 수용액의 제조 방법은 상온에서 수행될 수 있다. 보다 구체적으로  $20^\circ\text{C}$  이상,  $30^\circ\text{C}$  이상,  $50^\circ\text{C}$  이상 또는  $90^\circ\text{C}$  이상에서 수행될 수 있다. 온도 조건이 높아지는 경우 반응 효율이 개선될 수 있다.
- [0061] 본 명세서에서 상온이란 기타 외부 에너지를 공급하지 않은 상태의 온도를 의미하는 것으로 시간 또는 공간 조건에 따라 상이할 수 있다.
- [0062] 상기 인산리튬 입자를 포함하는 인산리튬 수용액 내 인산리튬의 농도는 0.01% 이상일 수 있다. 상기와 같은 범위를 만족하는 경우 수산화리튬의 제조 효율 측면에서 유리할 수 있다. 상기 "%"의 의미는 "중량%"일 수 있다.
- [0063] 상기 침전된 난용성 인산 화합물과 수산화리튬 수용액을 분리하는 단계;를 더 포함할 수 있다.
- [0064] 상기 분리된 수산화리튬 수용액은 역삼투(reverse osmosis)를 이용하여 농축될 수 있다. 분리된 수산화리튬 수용액은 일반적으로 약 5,000ppm 정도의 농도를 가질 수 있다. 다만, 이후 단계에 의해 수산화리튬 수용액을 탄산리튬으로 전환하기 위해 상기 수산화리튬 수용액을 보다 농축시킬 수 있다.
- [0065] 상기 역삼투 방식은 다양한 물질의 농축 방법 중 하나일 뿐이며, 본 발명의 일 구현예가 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0066] 상기 농축된 수산화리튬 수용액의 농도는 9,000ppm 이상일 수 있다. 이러한 범위의 농도를 가지게 되면 전술한 바와 같이 상기 수산화리튬 수용액이 용이하게 탄산리튬으로 전환될 수 있다.
- [0067] 상기 인산리튬은 리튬 함유 용액에 인 공급 물질을 투입하여 용존 리튬을 인산리튬으로 석출시키는 방법에 의해

수득될 수 있다.

- [0068] 전술한 바와 같이 탄산리튬( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ )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.
- [0069] 반면에, 인산리튬( $\text{Li}_3\text{PO}_4$ )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.
- [0070] 상기 공정을 전체적으로 살펴보면, 리튬 함유 용액(예를 들어, 염수)로부터 인산리튬 형태로 리튬을 추출하는 과정은 인산리튬이 난용성인 점을 이용하는 방법이다.
- [0071] 이후 인산리튬 수용액에 인산 음이온 침전제(예를 들어, 수산화칼슘)를 투입하여 난용성 인산 화합물(예를 들어, 하이드록시아파타이트)를 침전시켜 수산화리튬을 제조하는 공정은 난용성 인산리튬보다 더 안정적인 난용성 인산 화합물을 이용하는 방법이다.
- [0072] 즉, 인산리튬의 난용성을 이용하면서도, 일부 물에 용해되는 점을 동시에 이용하는 방법이다.
- [0073] 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 위해 많은 비용과 시간이 소요됨으로 경제적이지 않다.
- [0074] 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 농도(상기 리튬 함유 용액 내 용존 농도)가 0.39g/L 이상이어야 함은 당연하다.
- [0075] 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.
- [0076] 상기 인산염의 구체적인 예로는, 인산칼륨, 인산나트륨, 인산암모늄(구체적인 예를 들어, 상기 암모늄은  $(\text{NR}_4)_3\text{PO}_4$ 일 수 있으며, 상기 R은 독립적으로 수소, 중수소, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 알킬기일 수 있음) 등이다.
- [0077] 보다 구체적으로 상기 인산염은 1인산칼륨, 2인산칼륨, 3인산칼륨, 1인산소다, 2인산소다, 3인산소다, 인산알루미늄, 인산아연, 폴리인산암모늄, 소듐헥사메타포스페이트, 1인산칼슘, 2인산칼슘, 3인산칼슘 등일 수 있다.
- [0078] 상기 인 공급 물질은 수용성일 수 있다. 상기 인 공급 물질이 수용성인 경우 상기 리튬 함유 용액에 포함된 리튬과 반응이 용이할 수 있다.
- [0079] 그리고, 상기 석출된 인산리튬은 여과에 의해 상기 리튬 함유 용액으로부터 분리되어 추출될 수 있다.
- [0080] 또한, 상기 리튬 함유 용액에 인 공급 물질을 투입하여 용존 리튬을 인산리튬으로 석출시켜 리튬 함유 용액으로부터 리튬을 추출하는 단계는 상온에서 수행될 수 있다. 보다 구체적으로는 20℃ 이상, 30℃ 이상, 50℃ 이상 또는 90℃ 이상에서 수행될 수 있다.
- [0081] 상기 염수에 인 공급 물질을 투입하여 용존 리튬을 인산리튬으로 석출시키기 전에, 상기 염수에 함유된 마그네슘, 붕소 또는 칼슘을 포함하는 불순물을 분리하는 단계;를 포함할 수 있다.
- [0082] 상기 염수에 함유된 마그네슘, 붕소 또는 칼슘을 포함하는 불순물을 분리하는 단계;는 pH를 조절하여 마그네슘 및 붕소와 칼슘을 순차적으로 분리하는 방법을 이용할 수 있다.
- [0083] 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.
- [0084] 이때 상기 수산화 음이온(예를 들어, NaOH)이 투입된 염수의 pH를 8.5 내지 10.5로 유지시켜 붕소(예를 들어, 붕소 이온)를 상기 수산화 마그네슘에 흡착시켜 마그네슘과 붕소를 공침시킬 수 있다.
- [0085] 상기 붕소가 흡착되어 침전된 수산화 마그네슘과 염수를 분리시키기 위해 여과를 실시하여 마그네슘과 붕소가 동시에 회수되고 남은 여액이 얻어진다.

- [0086] 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.
- [0087] 이 때, 사용되는 수산화 음이온 또는 탄산 음이온의 종류에 따라 수산화칼슘 또는 탄산칼슘이 침전될 수 있다.
- [0088] 또 다른 방법으로 상기 불순물을 탄산화 시켜서 제거하는 방법이 있다.
- [0089] 구체적인 예를 들어, 상기 리튬 함유 용액 내 칼슘 양이온을 탄산화 가스와 반응시켜 칼슘 탄산염 형태로 분리할 수 있다.
- [0090] 상기 리튬 함유 용액 내 칼슘 양이온을 탄산화 가스와 반응시켜 칼슘 탄산염 형태로 분리하는 단계는 pH 5 내지 8.5에서 수행될 수 있다. 상기 범위를 만족하는 경우, 선택적으로 리튬 함유 용액 내 칼슘 이온을 탄산염 형태로 추출할 수 있다.
- [0091] 상기 pH의 범위가 8.5 초과인 경우 수산화마그네슘이 생성되기 때문에 선택적으로 칼슘 이온을 분리할 수 없게 된다. 또한, 상기 pH의 범위가 5 미만인 경우 칼슘 탄산염이 생성되지 않는다.
- [0092] 상기 칼슘 탄산염이 분리된 리튬 함유 용액 내 마그네슘 양이온을 탄산화 가스와 반응시켜 마그네슘 탄산염 형태로 분리하는 단계;를 더 포함할 수 있다.
- [0093] 상기 마그네슘 탄산염은 마그네슘 수화물일 수 있으며, 보다 구체적으로,  $MgCO_3 \cdot 3H_2O$  형태일 수 있다.
- [0094] 상기 리튬 함유 용액 내 마그네슘 양이온을 탄산화 가스와 반응시켜 마그네슘 탄산염 형태로 분리하는 단계는 pH 5 내지 12에서 수행될 수 있다.
- [0095] 상기 pH 범위를 만족하는 경우, 선택적으로 리튬 함유 용액 내 마그네슘 이온을 탄산염 형태로 추출할 수 있다. 상기 pH의 범위가 12를 초과하는 경우는 불필요하게 많은 알칼리를 소모하게 되어 비효율적이다.
- [0096] 리튬 함유 용액 내 칼슘 이온 또는 마그네슘 이온을 탄산화 가스와 반응하여 탄산염 형태로 추출하는 방법은 대량 생산에 적합하다. 또한, 이러한 방법은 연속식 공정에 적용할 수 있어 효과적이다.
- [0097] 상기 분리된 수산화리튬 수용액을 탄산화 가스 또는 탄산 함유 물질과 반응시켜 탄산리튬을 수득할 수 있다.
- [0098] 이때, 석출된 상기 탄산리튬을 상기 수산화 리튬 수용액으로부터 여과시켜 탄산리튬을 추출할 수도 있고, 경우에 따라서는 세척하여 순도를 높이는 공정을 더 부가할 수도 있다.
- [0099] 실제로, 상기 전기분해에 의해 농축된 수산화 리튬 수용액에  $CO_2$  가스를 반응시켜 99.99% 이상의 고순도 탄산리튬을 제조할 수 있다.
- [0100] 상기 탄산염을 형성하는 탄산화 방법은 하기 연속식 탄산화 장치를 이용하여 수행될 수 있다.
- [0101] 도 1은 본 발명의 일 구현예에 따른 탄산화 장치의 전체적인 구성을 개략적으로 나타낸 구성도이다.
- [0102] 이하 도 1을 참조하여 설명하도록 한다.
- [0103] 본 발명의 일 구현예에 따른 탄산화 장치는, 탄산화 대상 용액을 저장하고 공급하는 저장 탱크(1)를 포함하며, 상기 저장 탱크(1)는 탄산화 반응 탱크(2)에 구비된 액적 분사 장치(3)와 용액 이송용 파이프로 연결될 수 있다.
- [0104] 상기 액적 분사 장치(3)는 고압펌프(4)와 액적 분사 노즐(5)로 구성되고, 구체적인 예를 들어, 상기 액적 분사 노즐(5)의 하단부는 탄산화 반응 탱크(2)의 상단부 내측에 돌출되어 장착될 수 있다.
- [0105] 이때 상기 액적 분사 노즐(5)은 처리용량에 따라 복수 개를 설치할 수 있고, 복수 개의 액적 분사 노즐(5)을 설치할 경우에는 액적 분사각도를 조절하여 서로 다른 액적 분사 노즐(5)에서 분사된 액적 사이에 간섭이 일어나지 않게 하고, 액적이 탱크 벽면에 접촉하는 것을 최소화하는 것이 탄산화 반응에 효율을 증가시킬 수 있다.
- [0106] 또한 액적 분사 장치(3)는 고압펌프(4)의 압력과 액적 분사 노즐(5)의 노즐경을 조절하여 액적의 입경을 80 내지  $200\mu m$ 로 변화시킬 수 있다. 상기 입경의 변화를 통해 탄산화 반응을 조절할 수 있다.
- [0107] 상기 탄산화 반응 탱크(2)에는 탄산화 가스 공급 장치(7)가 구비될 수 있다. 보다 구체적으로 상기 탄산화 반응 탱크(2) 상부에 상기 탄산화 가스 공급 장치(7)가 구비될 수 있다.
- [0108] 상기 탄산화 가스 공급 장치(7)는 탄산화 반응 탱크(2) 내부의 탄산화 가스 압력을 측정하기 위한 압력 측정 장

치(8)와, 탄산화 가스 공급 밸브(9)와, 탱크 내부의 압력 조절을 위하여 잉여 압력을 배출해 주는 압력 조절 밸브(10)로 구성될 수 있다.

- [0109] 상기 압력 측정 장치(8)는 탱크 내부의 탄산화 가스 압력을 측정하여 탄산화 가스 공급 밸브(9)와 압력 조절 밸브(10)를 조절할 수 있는 장치로 압력측정센서를 액적 분사 노즐(5)과 떨어진 탄산화 반응 탱크(2)의 중앙 부위에 위치시켜 분사되는 액적의 압력으로 인한 간섭을 최소화 할 수 있다.
- [0110] 상기 탄산화 가스 공급 밸브(9)는 탄산화 가스 저장 탱크(6)로부터 탄산화 가스를 탄산화 반응 탱크(2)내로 설정된 압력만큼 자동으로 공급해 주는 장치로, 탄산화 반응으로 인해 탄산화 반응 탱크(2)내의 탄산화 가스가 소비되어 압력이 떨어지게 되면, 소비된 탄산화 가스의 양만큼 상기 압력 측정 장치(8)로부터 신호를 받아 탄산화 가스를 자동으로 공급한다.
- [0111] 상기 탄산화 가스 공급 밸브(9)는 탄산화 반응 탱크(2) 내의 탄산화 가스 압력을 상압 내지 10bar, 상압 내지 8bar, 상압 내지 5bar 또는 상압 내지 3bar로 가변하여 설정할 수 있다.
- [0112] 상기 압력 조절 밸브(10)는 상기 압력 측정 장치(8)로부터 신호를 받아 자동으로 작동되며, 탄산화 반응 탱크(2)내에 설정된 탄산화 가스 압력보다 높은 압력이 걸리면 잉여 압력을 배출하여 상기 탄산화 반응 탱크(2) 내 압력을 조절할 수 있다.
- [0113] 또한, 상기 탄산화 장치는 비상시 탱크 내에 과도하게 걸린 압력을 신속히 제거해 주는 안전 밸브(11)를 포함할 수 있다.
- [0114] 상기 안전 밸브(11)는 탄산화 장치의 작동 오류로 탄산화 반응 탱크(2) 내에 이상 고압이 걸리게 될 때, 안전을 위하여 자동으로 작동되어 탄산화 반응 탱크(2) 내의 압력을 신속히 배출하는 장치로, 작동 압력을 임의로 설정할 수 있다.
- [0115] 상기 탄산화 반응 탱크(2)는 10bar 이상의 압력 하에서도 안전하게 작동되도록 설계될 수 있다.
- [0116] 또한, 액적은 상기 탄산화 반응 탱크(2) 내에서 자유 낙하할 수 있다. 이 경우, 상기 탄산화 장치는 상기 액적이 최소 3미터 이상 자유 낙하할 수 있는 높이로 구성될 수 있다.
- [0117] 또한, 액적의 자유 낙하시 탄산화 반응 탱크(2)의 벽면과 접촉하는 것을 최소화하기 위하여 직경을 최소 1미터 이상으로 구성할 수 있다.
- [0118] 또한 상기 탄산화 반응 탱크(2)는 염수 등으로 인한 부식을 방지하기 위하여 PVC나 PE 또는 고강도 콘크리트 구조물로 제작될 수 있다.
- [0119] 금속을 사용할 경우 부식에 강한 스테인레스 강에 염수가 닿는 면을 테프론 또는 우레탄 등으로 코팅한 재질로 구성될 수 있다.
- [0120] 상기 알칼리 용액 투입 장치는, 상기 탄산화 반응 탱크 내부의 pH를 측정하는 pH 측정 장치(12); 상기 pH 측정 장치에 의해 측정된 pH에 따라서 상기 탄산화 반응 탱크로 알칼리 용액을 송부하는 알칼리 용액 투입 펌프(13); 및 상기 알칼리 용액 투입 펌프와 연결되어 있으며, 상기 탄산화 반응 탱크 내로 상기 알칼리 용액을 투입하는 알칼리 용액 투입 노즐(14)을 포함할 수 있다.
- [0121] 상기 알칼리 용액은 보다 구체적으로 NaOH 용액일 수 있다.
- [0122] 상기 pH 측정 장치(12)는 반응 슬러리의 pH를 자동으로 측정하고, 측정된 신호를 이용하여 상기 알칼리 용액 투입 펌프(13)를 작동시킬 수 있다.
- [0123] 이에 알칼리 용액을 상기 알칼리 용액 투입 노즐(14)을 통하여 반응 슬러리에 목표 pH로 조절할 만큼 투입할 수 있다.
- [0124] 이후 투입된 알칼리 용액을 신속히 반응시키기 위하여 상기 슬러리 교반장치(15)를 이용하여 슬러리를 교반시킬 수 있다.
- [0125] 또한 상기 탄산화 반응 탱크(2)에는 반응 슬러리를 인출시키기 위한 수위 측정 장치(16)와 상기 슬러리를 상기 탄산화 반응 탱크 내부에서 인출하는 인출기를 포함할 수 있다.
- [0126] 상기 상기 슬러리를 상기 탄산화 반응 탱크 내부에서 인출하는 인출기는 로터리 덤프 밸브(17)로 구성될 수 있다.

- [0127] 상기 수위 측정 장치(16)는 탄산화 반응이 종결되어 탄산화 반응 탱크(2) 내에 쌓이는 슬러리의 수위를 자동으로 측정하며, 그 신호를 이용하여 로터리 덤프 밸브(17)는 자동으로 작동될 수 있다.
- [0128] 상기 로터리 덤프 밸브(17)는 미리 설정된 슬러리의 수위를 유지하기 위하여 수위 측정 장치(16)로부터 받은 슬러리의 수위 정보를 바탕으로 슬러리를 탄산화 반응 탱크(2)로부터 연속해서 자동으로 배출하는 장치이다.
- [0129] 상기 로터리 덤프 밸브(17)는 작동 시 탄산화 반응 탱크(2) 내의 압력 변화를 최소화 할 수 있도록 기밀을 유지하며 작동되도록 구성될 수 있다.
- [0130] 상기 슬러리 교반장치(15)는 석출된 탄산염이 침강하여 탄산화 반응 탱크(2) 내에 쌓임으로써 로터리 덤프 밸브(17)의 작동을 방해하는 것을 방지하는 기능도 가지고 있다.
- [0131] 상기 탄산화 반응 탱크(2) 상부에는 진공 밸브(18)가 장착될 수 있으며, 이는 진공 펌프와 연결될 수 있다.
- [0132] 상기와 같은 구성으로 이루어진 탄산화 장치의 작동관계의 일 예를 설명하면 다음과 같다.
- [0133] 먼저, 진공 밸브(18)가 열리고 진공 펌프가 작동되어 탄산화 반응 탱크(2) 내부의 잔존 공기를 모두 제거해준다.
- [0134] 탄산화 반응 탱크(2) 내부의 잔존 공기가 충분히 제거되면 진공 밸브를 닫고, 탄산화 가스 공급 밸브(9)를 열어 탄산화 반응 탱크 내로 탄산화 가스를 공급해 준다.
- [0135] 탄산화 반응 탱크(2) 내부의 탄산화 가스 압력이 설정된 값에 도달되면 탄산화 가스 공급 밸브(9)를 닫고, 액적 분사 장치(3)를 작동시켜 미리 설정된 입경의 액적을 액적 분사 노즐(5)을 통하여 탱크 내부로 분사한다.
- [0136] 구체적인 예를 들어, 분사된 액적은 탄산화 반응 탱크(2) 내부에서 중력에 의해 자유 낙하하게 되고, 그 동안 탱크 내부에 과량으로 충전된 탄산화 가스가 액적 내로 용해되어 탄산이온( $\text{CO}_3^{2-}$ )이 되고, 이 탄산이온( $\text{CO}_3^{2-}$ )이 액적 내의 탄산화 대상 양이온과 반응하여 탄산염이 석출된다.
- [0137] 이때 탄산화 반응 공정의 효율증대 및 최적화를 위하여 액적의 입경을 조절하여 탄산화 가스와의 접촉 비표면적을 조절하고, 액적의 하강속도를 조절하여 반응시간을 조절할 수 있으며, 탄산화 가스의 압력을 조절하여 탄산화 가스 용해 속도를 조절할 수 있다.
- [0138] 상기의 탄산화 반응이 일어나면 탄산화 반응 탱크(2) 내부에 충전되어 있는 탄산화 가스가 소비되어 탱크 내부의 압력을 저하시킨다.
- [0139] 이러한 탄산화 가스 압력 저하가 발생되면 압력 측정 장치(8)가 이를 감지하여 탄산화 가스 공급 밸브(9)와 압력 조절 밸브(10)를 작동시켜 탄산화 반응 탱크(2) 내부의 탄산화 가스 압력을 설정된 값으로 자동으로 조절한다.
- [0140] 한편 탄산화 대상 양이온의 양이 많이 용전되어 있는 용액을 탄산화 할 경우 용액 내에 용해시켜야 하는 탄산화 가스의 양도 많아지게 되나 많은 양의 탄산화 가스를 용해시킬 경우 용액의 pH가 최대 4 이하로 떨어 질 수 있다.
- [0141] 이 경우 용해된 탄산화 가스는 중탄산 이온( $\text{HCO}_3^{1-}$ ) 형태로 존재하게 되고, 중탄산 이온과 결합한 양이온의 화합물은 일반적으로 용해도가 높아 잘 석출되지 않는다.
- [0142] 이러한 상태로 용액이 상압 상태인 외부로 배출되면 압력에 의하여 과포화 되었던 탄산화 가스가 급격히 배출되면서 탄산화 효율이 현저히 떨어지게 된다.
- [0143] 따라서 탄산화 가스가 용해된 용액을 압력이 존재하는 탄산화 반응 탱크 내부에서 pH를 끌어 올려 중탄산 이온( $\text{HCO}_3^{1-}$ )을 탄산이온( $\text{CO}_3^{2-}$ )으로 바꾸어 주어 탄산화 반응을 완결하여 탄산염을 석출시킬 수 있다.
- [0144] 이를 위하여 탄산화 반응 탱크(2) 내부에 쌓인 용액의 pH를 pH 측정 장치(12)를 이용하여 자동으로 측정하고, 이 신호를 이용하여 알칼리 용액 투입 펌프(13)를 작동시킨다.
- [0145] 알칼리 용액 투입 펌프(13)는 용액이 설정된 pH로 조정될 때까지 알칼리 용액을 알칼리 용액 투입 노즐(14)을 통하여 탄산화 반응 탱크(2) 내의 하부 용액 내로 투입할 수 있다.



- [0146] 슬러리 교반장치(15)는 알칼리 용액이 슬러리와 신속히 혼합될 수 있도록 교반하는 역할을 할 수 있다.
- [0147] 한편 탄산화 반응 탱크(2) 내부에 탄산화 반응이 완료된 슬러리는 상부에서 액적이 연속적으로 떨어짐에 따라 수위가 점차 올라가게 되고, 그 수위가 미리 설정된 수위에 도달되면 수위 측정 장치(16)가 이를 감지하여 로터리 덤프 밸브(17)를 자동으로 작동시켜 슬러리를 연속적으로 탄산화 반응 탱크(2) 외부로 배출시키도록 한다.
- [0148] 이때 슬러리 교반장치(15)는 슬러리 중 탄산염 침전물이 침강하여 탱크 하부에 쌓이는 것도 방지할 수 있다.
- [0149] 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.
- [0150] **[비교예]**
- [0151] 90℃로 가열된 1L 증류수에 인산리튬 27.8g을 넣은 후 교반하였다. 상기 인산리튬 슬러리를 반응시간에 따라 여과한 후 여액을 채취하여 리튬의 농도를 측정하였으며, 그 결과는 도 2와 같다.
- [0152] 도 2에 나타난 바와 같이 2시간 후의 리튬 농도는 0.062g/L였으며, 10시간까지 용출된 리튬 농도는 거의 일정하였다.
- [0153] 즉, 인산리튬은 수용액 상에서 매우 안정한 화합물로 난용성 물질에 해당함을 다시 한번 확인할 수 있었다.
- [0154] **[실시예]**
- [0155] 90℃로 가열된 1L 증류수에 인산리튬 55.6g을 넣은 후 30분간 교반시켰다. 이후 상기 투입된 인산리튬의 당량에 해당하는 수산화칼슘 59.27g을 투입하였다.
- [0156] 이 때, 인산리튬의 입경은 13 $\mu$ m였으며, 비표면적은 54m<sup>2</sup>/g이었다.
- [0157] 상기 인산리튬과 수산화칼슘이 혼합된 슬러리를 반응시간에 따라 여과한 후 여액을 채취하여 리튬의 농도를 측정하였으며, 그 결과는 도 2와 같다.
- [0158] 도 2에서 나타난 바와 같이 2시간이 경과 후 용액 중의 리튬 농도는 4.27g/L 였으며, 시간에 따라 점차 증가하여 10시간 후에는 6.4g/L로 증가하였다. 즉, 인산리튬으로부터 리튬이 용출되었음을 확인할 수 있었다.
- [0159] 이때, 용액의 pH는 2시간 후 10.5였으며, 시간이 지남에 따라 점차 증가하여 10시간 후에는 11.0을 나타내었다. 이는 LiOH 수용액이 제조되었음을 나타낸다.
- [0160] 상기 6.4g/L의 LiOH 용액 500mL를 가열하여 물을 증발시켜 부피를 1/2로 농축한 후 CO<sub>2</sub>(g)를 0.5L/분으로 주입하였다.
- [0161] 이때, 생성된 침전물은 탄산리튬이었으며, 도 3에 그 XRD 분석 결과를 나타내었다. 또한, 주요 불순물 함유량은 하기 표 1과 같다.

**표 1**

탄산리튬 순도(%)	불순물 함유량 (%)						
	Na	K	Mg	Ca	B	Cl	SO <sub>4</sub>
99.9	0.05	<0.0001	0.0002	0.0018	0.0007	<0.001	<0.001

- [0163] 본 발명은 상기 구현에 및/또는 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.

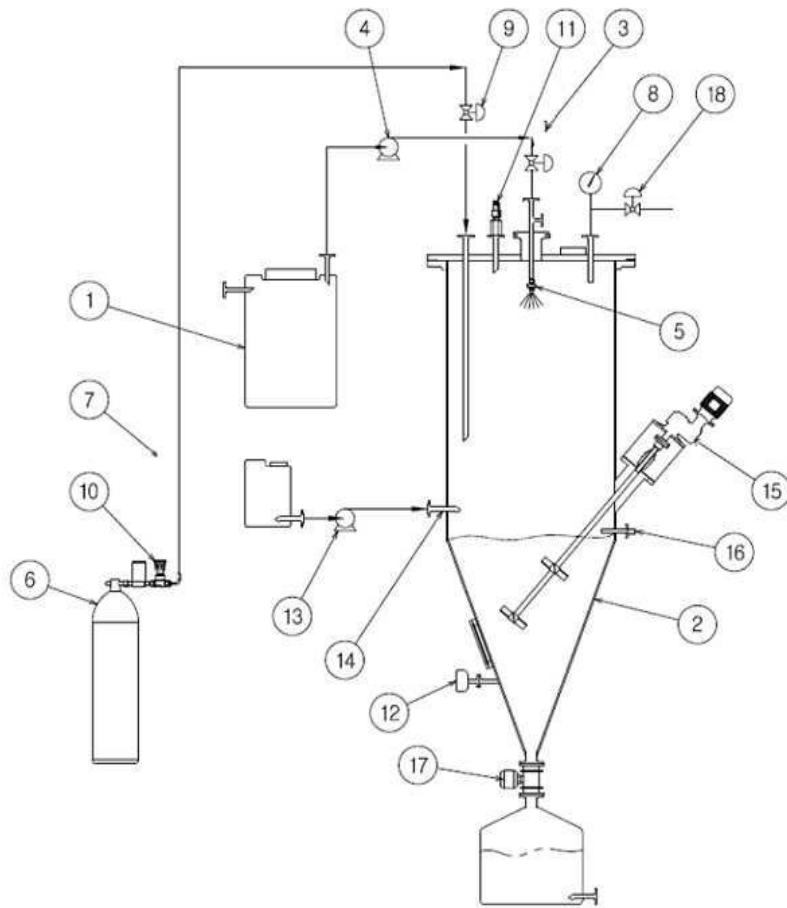
**부호의 설명**

[0164]

- 1: 저장 탱크
- 2: 탄산화 반응 탱크
- 3: 액적 분사 장치
- 4: 고압펌프
- 5: 액적 분사 노즐
- 6: 탄산화 가스 저장 탱크
- 7: 탄산화 가스 공급 장치
- 8: 압력 측정 장치
- 9: 탄산화 가스 공급 밸브
- 10: 압력 조절 밸브
- 11: 안전 밸브
- 12: pH 측정 장치
- 13: 알칼리 용액 투입 펌프
- 14: 알칼리 용액 투입 노즐
- 15: 슬러리 교반장치
- 16: 수위 측정 장치
- 17: 로터리 덤프 밸브
- 18: 진공 밸브

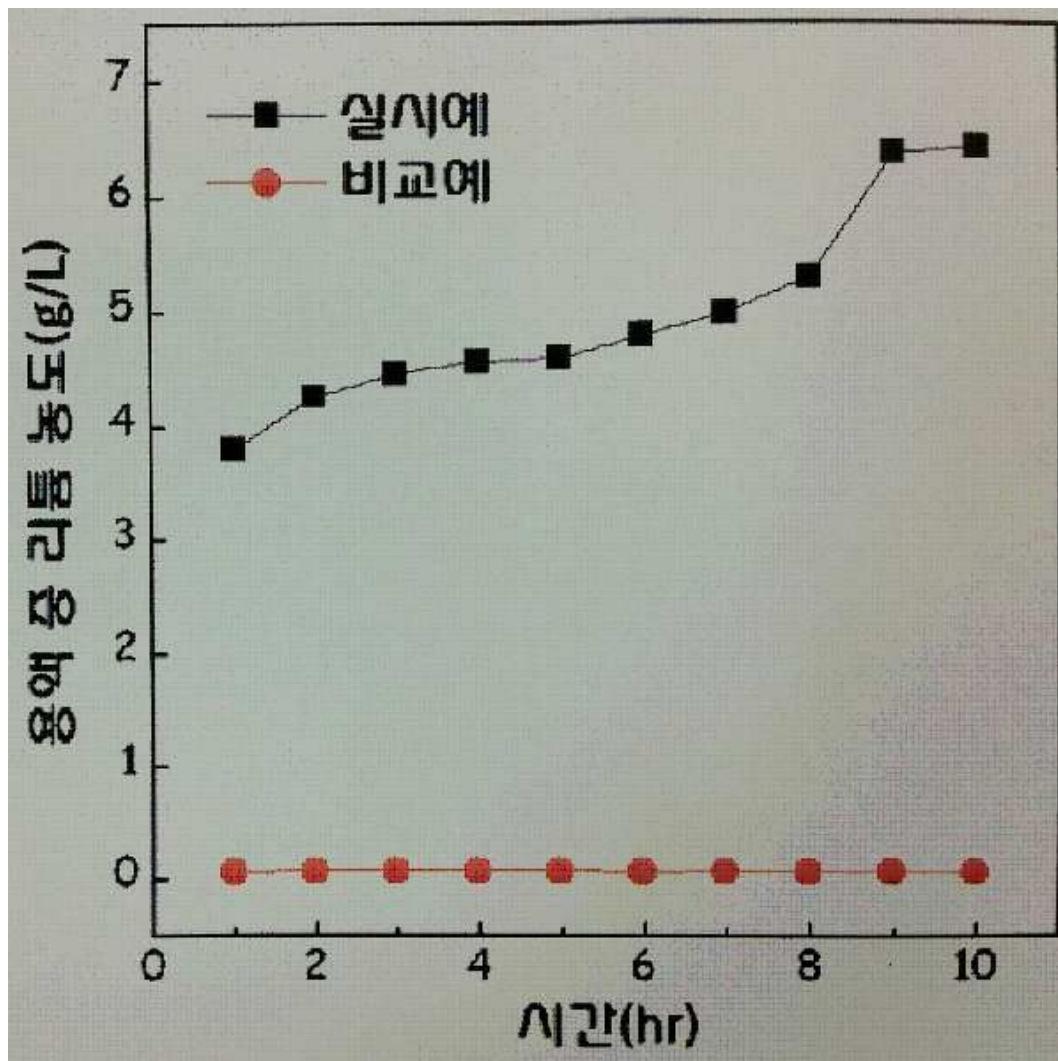
도면

도면1





도면2



도면3

