



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0032563  
(43) 공개일자 2013년04월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*B01J 19/18* (2006.01) *B01J 19/24* (2006.01)  
*C01D 15/08* (2006.01) *B01D 9/02* (2006.01)  
 (21) 출원번호 10-2011-0096233  
 (22) 출원일자 2011년09월23일  
 심사청구일자 2011년09월23일

(71) 출원인  
**케이엔디티엔아이 주식회사**  
 서울특별시 구로구 디지털로33길 28, 7층 708호  
 709호 (구로동, 우림이비지센타)  
 (72) 발명자  
**방상구**  
 서울특별시 마포구 토정로 167, 104동 1703호 (창  
 전동, 서강해모로)  
**김우식**  
 서울특별시 광진구 자양2동 한양아파트 2-401  
 (뒷면에 계속)  
 (74) 대리인  
**신진만**

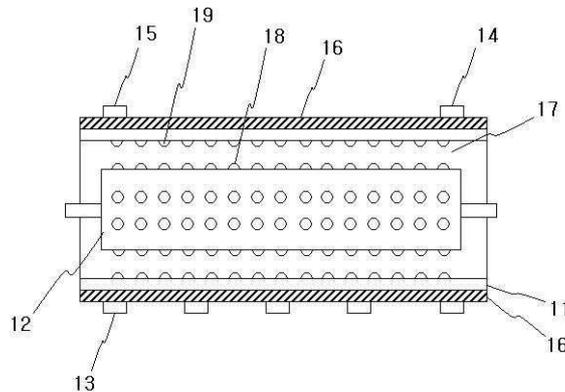
전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 발명의 명칭 **결정화 반응장치 및 이를 이용한 고순도 탄산리튬의 제조방법**

**(57) 요약**

본 발명은 반응원료의 투입구 및 배출구가 설치되어 있고, 결정화 반응이 일어나는 내부 반응공간을 구비하는 반응조; 및 상기 반응조 내부 공간에 위치하며, 표면에 일정간격으로 돌기가 형성된 내부원통을 포함하는 결정화 반응장치 및 이를 이용한 탄산리튬의 제조방법을 제공한다.

**대표도** - 도1



(72) 발명자

**강혜련**

서울특별시 중랑구 중랑천로 202, 선경아트빌라  
302호 (중화동)

**김다영**

서울특별시 금천구 시흥대로6길 35-12, 강호빌라  
가동 302호 (시흥동)

**장기섭**

서울특별시 강서구 가양2동 우성아파트 103-905

---

**특허청구의 범위**

**청구항 1**

반응원료의 투입구 및 배출구가 설치되어 있고, 결정화 반응이 일어나는 내부 반응공간을 구비하는 반응조; 및 상기 반응조 내부 공간에 위치하며, 표면에 일정간격으로 돌기가 형성된 내부원통을 포함하는 결정화 반응장치.

**청구항 2**

제 1항에 있어서,

반응조의 내면에 돌기가 일정간격으로 형성된 것을 특징으로 하는 결정화 반응장치.

**청구항 3**

제 1항에 의한 결정화 반응장치에 반응물로 액상의 리튬염과 기상의 이산화탄소, 또는 액상의 리튬염과 액상의 탄산나트륨을 반응물 투입구에 투입하는 단계; 로터를 회전시켜 투입된 반응물에 테일러 와류를 형성하여 결정화 반응을 진행하는 단계; 및 결정화기의 배출구에서 나오는 용액을 고액분리하여 고순도의 탄산리튬을 분리하는 단계를 포함하는 결정화 반응장치를 이용한 탄산리튬의 제조방법.

**청구항 4**

제 3항에 있어서,

탄산리튬의 형성반응시 pH는 7 내지 8인 것을 특징으로 하는 결정화 반응장치를 이용한 탄산리튬의 제조방법.

**청구항 5**

제 1항에 있어서,

탄산리튬의 결정화 반응은 pH 10.5 내지 10.8에서 수행되어지는 것을 특징으로 하는 결정화 반응장치를 이용한 탄산리튬의 제조방법.

**청구항 6**

제 1항에 있어서,

반응물은 쿠에트-테일러 결정화기에 형성된 복수의 투입구에서 분할주입되어지는 것을 특징으로 하는 결정화 반응장치를 이용한 탄산리튬의 제조방법.

**청구항 7**

제 3항에 있어서,

이산화탄소는 NaOH 또는 LiCl과 T자관에 동시에 주입하여 반응물투입구에 투입하는 것을 특징으로 하는 결정화 반응장치를 이용한 탄산리튬의 제조방법.

**명세서**

**기술분야**

[0001] 본 발명은 결정화 반응장치 및 이를 이용한 고순도 탄산리튬의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 스케일의 형성을 미연에 방지할 수 있으며, 2차전지 등에 주원료로 사용되는 리튬원인 탄산리튬을 고순도로 대량으로 생산할 수 있는 결정화 반응장치 및 이를 이용한 고순도 탄산리튬의 제조방법을 제공함에 있다.

**배경기술**

[0002] 리튬은 전기자동차, 휴대전화, 노트북 등에 사용되는 2차전지의 원료이자 차세대 핵융합 발전원료로 사용될 수

있는 자원이다. 하지만 전 세계 리튬 매장량 가운데 약 70%를 볼리비아와 칠레가 차지할 정도로 자원 편중이 심각하기 때문에 각국이 리튬 확보 경쟁에 열을 올리고 있다. 2차전지 원료로 쓰는 탄산리튬의 국제가격은 2002년부터 2008년 사이에 무려 세 배나 올랐으며, 이 때문에 향후 자동차 업체들이 전기자동차에 사용될 리튬 전지 확보를 위해 심각한 경쟁에 빠지게 될 것으로 전망되고 있다.

[0003] 이와 같이 2차전지의 원료로 사용되고 있는 탄산리튬의 제조방법으로는 염화리튬을 수산화나트륨에 용해한 용액에 이산화탄소 기체를 주입하여 반응시키는 기액반응공정과, 용융상태의 염화리튬과 용융상태의 탄산나트륨을 반응시키는 액액반응공정을 들 수 있다. 종래 이들 두가지 반응은 모두 회분식 공정에 의해 진행되어 왔으나 반응시간이 길고 수율이 현저히 떨어지는 문제가 있어왔다.

### 발명의 내용

#### 해결하려는 과제

[0004] 본 발명은 상기한 바와 같이 종래기술이 가지는 문제를 해결하기 위해 제안된 것으로, 그 목적은 스케일의 형성을 미연에 방지할 수 있으며, 2차전지 등에 주원료로 사용되는 리튬원인 탄산리튬을 고순도로 대량으로 생산할 수 있는 결정화 반응장치 및 이를 이용한 고순도 탄산리튬의 제조방법을 제공함에 있다.

#### 과제의 해결 수단

[0005] 상기한 바와 같은 기술적 과제는 본 발명에 따른 다음과 같은 구성에 의해 달성된다.

[0006] (1) 반응원료의 투입구 및 배출구가 설치되어 있고, 결정화 반응이 일어나는 내부 반응공간을 구비하는 반응조; 및 상기 반응조 내부 공간에 위치하며, 표면에 일정간격으로 돌기가 형성된 내부원통을 포함하는 결정화 반응장치.

[0007] (2) 제 1항에 있어서,

[0008] 반응조의 내면에 돌기가 일정간격으로 형성된 것을 특징으로 하는 결정화 반응장치.

[0009] (3) 제 1항에 의한 결정화 반응장치에 반응물로 액상의 리튬염과 기상의 이산화탄소, 또는 액상의 리튬염과 액상의 탄산나트륨을 반응물 투입구에 투입하는 단계; 로터를 회전시켜 투입된 반응물에 테일러 와류를 형성하여 결정화 반응을 진행하는 단계; 및 결정화기의 배출구에서 나오는 용액을 고액분리하여 고순도의 탄산리튬을 분리하는 단계를 포함하는 결정화 반응장치를 이용한 탄산리튬의 제조방법.

[0010] (4) 제 3항에 있어서,

[0011] 탄산리튬의 형성반응시 pH는 7 내지 8인 것을 특징으로 하는 결정화 반응장치를 이용한 탄산리튬의 제조방법.

[0012] (5) 제 1항에 있어서,

[0013] 탄산리튬의 결정화 반응은 pH 10.5 내지 10.8에서 수행되어지는 것을 특징으로 하는 결정화 반응장치를 이용한 탄산리튬의 제조방법.

[0014] (6) 제 1항에 있어서,

[0015] 반응물은 쿠에트-테일러 결정화기에 형성된 복수의 투입구에서 분할주입되어지는 것을 특징으로 하는 결정화 반응장치를 이용한 탄산리튬의 제조방법.

- [0016] (7) 제 3항에 있어서,
- [0017] 이산화탄소는 NaOH 또는 LiCl과 T자관에 동시에 주입하여 반응물투입구에 투입하는 것을 특징으로 하는 결정화 반응장치를 이용한 탄산리튬의 제조방법.

**발명의 효과**

- [0018] 본 발명의 상기 구성에 의하면, 2차전지 등에 주원료로 사용되는 리튬의 소스인 탄산리튬을 고순도로 대량으로 생산할 수 있다.

**도면의 간단한 설명**

- [0019] 도 1은 본 발명에 사용된 쿠에트-테일러 반응기의 단면도
- 도 2는 본 발명에 따른 연속반응에 의한 탄산리튬의 제조공정 시스템의 구성도
- 도 3은 본 발명에 사용된 쿠에트-테일러 반응기 내부에서의 와류특성을 보여주는 설명도

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0020] 본 발명은 반응원료의 투입구 및 배출구가 설치되어 있고, 결정화 반응이 일어나는 내부 반응공간을 구비하는 반응조; 및 상기 반응조 내부 공간에 위치하며, 표면에 일정간격으로 돌기가 형성된 내부원통을 포함하는 결정화 반응장치를 제공한다.
- [0021] 또한, 본 발명은 상기 결정화 반응장치에 반응물로 액상의 리튬염과 기상의 이산화탄소, 또는 액상의 리튬염과 액상의 탄산나트륨을 반응물 투입구에 투입하는 단계; 로터를 회전시켜 투입된 반응물에 테일러 와류를 형성하여 결정화 반응을 진행하는 단계; 및 결정화기의 배출구에서 나오는 용액을 고액분리하여 고순도의 탄산리튬을 분리하는 단계를 포함하는 연속반응에 의한 고순도의 탄산리튬의 제조방법을 포함한다.
- [0022] 이하, 본 발명의 내용을 결정화 반응을 도면을 참조하여 상세하게 설명하기로 한다.
- [0023] 도 1은 본 발명 결정화 반응에 사용될 수 있는 결정화 반응기의 구성을 예시하고 있다. 상기 반응장치는 반응조(11), 내부원통(12), 원료투입구(13, 14), 생성물 배출구(15), 반응조에 열을 공급하는 열공급부(16)를 포함하고 있다. 부호 17은 반응조 내부 공간을 나타낸다.
- [0024] 상기 내부원통(12)의 표면에는 스케일 형성 방지를 위한 돌기(18)가 형성되어진다. 바람직하게는 상기 돌기는 일정한 간격으로 내부원통(12)의 외주면 전체에 걸쳐 형성된다. 이와 같이 내부원통(12)에 돌기(18)를 둠으로써 결정화 반응의 진행과정에서 형성된 결정이 내부원통(12)의 표면에 스케일이 형성되어 후속하는 반응공정에서 와류형성에 악영향을 주고 이에 따라 반응을 종료한 이후에는 이러한 스케일을 매번 제거해주어야 하는 수고를 덜 수 있다. 이와 같이, 내부원통(12)에 형성된 돌기(18)로 인해 내부원통(12)의 회전시 외주면에 결정이 고착되는 것을 미연에 차단하는 역할을 수행하여 오랜기간 동안 반복적인 반응을 수행하더라도 별도로 내부원통을 분리하여 표면에 고착된 스케일을 제거해 줄 필요가 없다.
- [0025] 본 발명의 결정화 반응장치는 바람직하게는 반응조(11)의 내주면에도 일정간격의 돌기(19)를 형성하여 결정화 공정의 진행과정에서 내주면의 표면에 고착되어지는 스케일의 형성을 방지하는 것이 좋다.
- [0026] 상기와 같은 본 발명의 결정화 반응장치는 탄산리튬을 결정화하는 반응공정에 특히 유용하다. 종래의 일반적인 쿠에트-테일러 결정화 반응장치를 사용할 경우에, 스케일이 다른 반응공정에서 보다 잘 형성되어 주기적으로 반응조를 분리하여 내부원통 및 반응조 내부에 형성된 스케일을 제거해 주어야만 하기 때문이다.
- [0027] 이하 상기 본 발명에 따른 결정화 반응장치를 이용하여 탄산리튬의 결정화 반응을 수행하는 공정을 예로 하여

본 발명의 내용을 상세하게 설명하기로 한다.

- [0028] 먼저, 결정화 원료인 액상의 리튬염과 기상의 이산화탄소, 또는 액상의 리튬염과 액상의 탄산나트륨은 반응조(11)의 일측에 구비된 원료투입구(13, 15)를 통해 투입된다. 이때 원료투입구(13, 15)는 반응조의 일측에 구비되는 것 뿐만 아니라, 반응조의 중앙에 위치하여도 좋으며, 두개 이상 설치되어도 좋다. 원료투입구(13, 15)를 복수개로 하여 일정간격으로 설치할 경우에는 반응물을 일정 분율로 분할하여 투입할 수도 있다. 이와 같이 반응물을 분할하여 투입하는 것은 결정의 성장을 우수하게 하여 거대결정입자를 제조하는 경우에 보다 유리하다.
- [0029] 본 발명의 제1측면에 따른 실시예로서 기액반응인 경우 반응조(11) 내부로 투입되는 반응물의 주입농도는 리튬염의 경우 0.2 내지 0.3 M/분, 50% NaOH 0.2 내지 0.4 M/분, 및 이산화탄소 0.3 내지 0.5 M/분이 바람직하다. 상기한 주입 농도범위를 벗어나는 경우에는 결정화 반응이 지연되거나 원하는 순도를 얻기가 곤란하다. 본 발명에서 상기 리튬염으로는 염화리튬, 브롬화리튬 등을 들 수 있다.
- [0030] 상기 본 발명에 따른 기액반응의 경우 반응시간이 5 내지 10 분이면 충분하고, 이때 탄산리튬의 회수율은 80%를 넘게 나타난다.
- [0031] 본 발명의 제2측면에 따른 실시예로서 액액반응인 경우 반응조(11) 내부로 투입되는 반응물의 주입농도는 리튬염의 경우 0.03 내지 0.05 M/분, 30% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 0.02 내지 0.03 M/분이 바람직하다. 마찬가지로 상기한 주입농도 범위를 벗어나는 경우에는 결정화 반응이 지연되거나 원하는 순도를 얻기가 곤란하다. 본 발명에서 상기 리튬염으로는 염화리튬, 브롬화리튬 등을 들 수 있다.
- [0032] 상기 본 발명에 따른 액액반응의 경우 반응시간이 30 내지 40 분이면 충분하고, 이때 탄산리튬의 회수율은 75%를 넘게 나타난다.
- [0033] 상기 본 발명에 따른 반응공정에서 탄산리튬의 형성공정은 pH는 7 내지 8에서 수행되어지며, 결정화 공정은 pH 10.5 내지 10.8에서 수행하는 것이 고순도 탄산리튬을 제조함에 있어 바람직하다.
- [0034] 도 2는 본 발명 결정화 반응기를 포함하는 탄산리튬의 분리공정시스템의 전체 구성도를 예시하고 있다.
- [0035] 부호 20은 결정을 포함하는 용액으로부터 결정을 분리하기 위한 고액분리기, 도면부호 30은 고액분리 후 얻어진 용액으로부터 용매를 분리회수하기 위한 증류탑이며, 부호 21~22는 펌프를 나타낸다.
- [0036] 이와 같이 리튬염을 용매에 원하는 농도로 녹인 후 용액상태의 리튬 함유 용액을 펌프(21)를 이용해 반응조(11) 내부로 반응물 투입구(13)을 통해 주입하며, 동시에 이산화탄소 또는 용액상의 탄산나트륨은 펌프(22)를 이용해 반응물 투입구(14)를 통해 주입한다. 이때, 이산화탄소를 주입할 경우 NaOH 또는 LiCl과 T자관을 이용하여 동시에 주입하여 반응물투입구에 투입함으로써 CO<sub>2</sub> 관내에 결정이 생성되어 막히는 것을 방지하는 것이 바람직하다.
- [0037] 이와 같이 반응조(11)내에 주입된 각 반응물은 내부원통(12)이 회전함에 따라 쿠에트-테일러 반응기(10) 내에서 교반이 이루어지게 된다.
- [0038] 상기 내부원통(12)은 외부에 회전모터 (미도시)에 의해 회전된다. 내부원통(12)의 회전속도가 임계치 이상을 나타내면 내부원통(12) 주위의 반응물들이 회전축으로부터 연직방향으로 원심력을 받아 이동하고 이에 의해 테일러 와류가 형성된다. 이에 의해 반응물의 유동은 매우 규칙적이고 온도분포가 매우 균일한 상태를 얻을 수 있어 반응이 잘 진행되어지고, 일정시간 경과 후 반응물의 pH를 증가시켜주는 것에 의해 고순도의 균일한 결정의 입자크기를 얻는 것이 가능해진다. 본 발명의 연속공정에 의한 탄산리튬의 제조공정에서의 상기 내부원통(12)의 회전수는 특히 한정되는 것은 아니나, 300~900rpm의 범위에서 정해진다.
- [0039] 내부원통(12)의 회전운동에 따라 용액에서 테일러 와류가 형성되는 과정은 도 3에 제시되어 있다. 이에 의하면 반응조 내에서의 유체의 흐름은 내부원통(12)의 축을 따라 주기적으로 배열되는 와류 셀들로서 특성화되어질 수 있다. 예를 들어, 내부원통(12)과 반응조(11)의 사이에 유체가 흐를 때 내부원통(12)이 회전함에 따라 원심력에 의해 로터 부근의 유체들이 고정된 반응조(11) 방향으로 나가려는 경향을 가지게 된다. 이로 인해 유체층이

불안정하게 되어 테일러 와류가 형성된다. 와류 영역은 로터의 회전속도가 임계치 이상일 때 나타난다. 각 흐름요소는 서로 반대방향을 회전하는 고리모양의 와류쌍으로 이루어져 있고, 각 셀의 축방향 길이는 내부원통(12)과 외부 반응조(11) 사이의 거리와 거의 같다. 따라서 본 발명에 따른 반응장치는 각각 같은 부피와 체류 시간을 갖게 된다.

[0040] 이와 같이 본 발명의 반응장치에서는 테일러 와류를 이용함으로써 유동이 매우 규칙적이고 균일한 혼합을 얻을 수 있으며, 온도분포가 모든 영역에서 균일하여 균일한 입자크기를 나타낸다. 또한 내부원통에 형성된 많은 돌기들로 인하여 스케일을 형성을 원천적으로 차단하는 것이 가능하다.

[0041] 본 발명의 실시예에서는 바람직하게는 반응조(11)의 내부에 설치되는 상기 내부원통(12)은 원통형상을 가지는 것으로 하였으나, 하지만 이외에도 열전달을 효율적으로 수행할 수 있으면서 결정화를 위한 충분한 표면적을 제공할 수 있다면 이에 한정되는 것은 아니다. 따라서, 거대분자의 생산을 목적으로 하는 것이라면 내부원통(12)의 형태는 테이퍼 형상을 가지거나, 직경이 다른 복수의 원통이 직경이 점차 감소하는 순서로 직렬로 연결된 형상을 가질 수도 있다.

[0042] 또한 상기 실시형태는 내부원통(12)이 외부 회전모터(미도시)에 의해 회전하는 것으로 설명되어 있지만, 이에 한정되는 것은 아니며 역으로 반응조(11)가 외부 회전모터에 회전하도록 구현하는 것에 의해서도 동일한 효과를 얻을 수 있다.

[0043] 반응온도의 제어는 반응조(11)에 설치된 열공급부(16)에 의해 공급되는 열량의 제어를 통해 조절될 수 있다. 바람직하게는 상기 열공급부(16)는 자켓형태로 구현될 수 있다. 본 발명의 결정화 반응을 위한 반응온도는 특히 한정되는 것은 아니나, 바람직하게는 20~80℃의 범위내에서 균일하게 유지된다.

[0044] 상기 과정에 의해 반응조 내부에서는 균일하게 혼합된 반응물에 의한 기액 혹은 액액반응에 의해 탄산리튬을 합성하고, pH를 10.5 내지 10.8 정도로 상승시키는 것에 의해 탄산리튬의 결정을 석출시킨다. 상기와 같이 얻어진 탄산리튬의 결정은 배출구(15)를 통해 배출되어지고, 고액분리기(20)로 전송되어 고순도로 정제된 탄산리튬의 결정을 얻을 수 있다.

[0045] 고액분리기(20)에 의해 분리된 탄산리튬의 결정 이외의 용매는 증류탑(30)에서 각각 회수된다.

[0046] 이하 본 발명의 내용을 실시예를 참조하여 보다 상세하게 설명하고자 한다. 다만 하기 예시된 실시예는 본 발명의 이해를 돕기 위해 제시되는 것일 뿐 이에 의해 본 발명의 권리범위가 한정되는 것으로 해석되어서는 아니된다.

[0047] <실시예 1> 기액반응에 의한 탄산리튬의 제조

[0048] 하기 반응식을 이용하여 표 1에 나타난 반응조건에 따라 각 원료를 도 1의 쿠에트-테일러 반응장치에 투입하고, pH 7.0 ~ 8.5에서 반응을 진행하고, pH를 10.5 내지 10.8로 높여주어 고순도의 탄산리튬 결정을 회수하였다(표 1, 도 4).

[0049] 반응식 1:  $2LiCl+2NaOH+CO_2 \rightarrow LiCO_3+2NaCl+H_2O$

표 1

[0050]	처리량	9300 mL/hr
	반응시간	5분
	생산량	401.50 g/hr
	회수율	81%
	Li 주입농도	0.2719 M/분
	CO <sub>2</sub>	0.4464 M/분
	50% NaOH	0.3200 M/분

[0051] <실시예 2> 액액반응에 의한 탄산리튬의 제조

[0052] 하기 반응식을 이용하여 표 2에 나타난 반응조건에 따라 각 원료를 도 1의 쿠에트-테일러 반응장치에 투입하고,

pH 7.0 ~ 8.5에서 반응을 진행하고, pH를 10.5 내지 10.8로 높여주어 고순도의 탄산리튬 결정을 회수하였다(표 2, 도 5,6).

[0053] 반응식 2:  $2\text{LiCl} + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{LiCO}_3 + 2\text{NaCl}$

표 2

[0054]	처리량	990 mL/hr
	반응시간	30분
	생산량	39.885 g/30분
	회수율	75%
	Li 주입농도	0.0479 M/분
	30% $\text{Na}_2\text{CO}_3$	0.0265 M/분

[0055] 상기 본 발명에 따른 연속공정에 의한 탄산리튬의 제조방법은 기존의 회분식 반응기를 이용한 경우에 비교하여 기액반응의 경우 약 10배, 액액반응의 경우 약 2.8배의 생산량의 향상을 확인할 수 있었다.

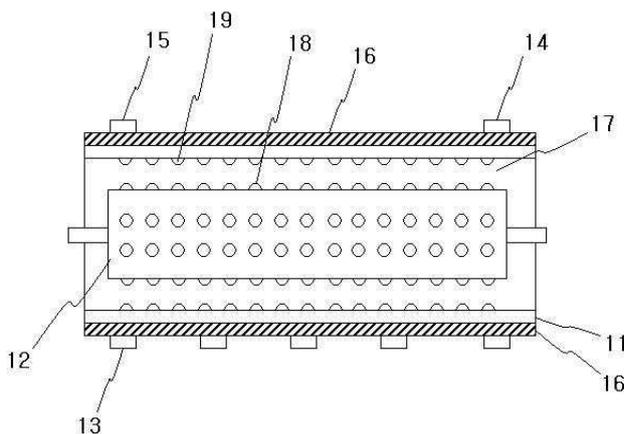
[0056] 상기와 같이, 본 발명의 바람직한 실시 예를 참조하여 설명하였지만 해당 기술 분야의 숙련된 당업자라면 하기의 특허청구범위에 기재된 본 발명의 사상 및 영역으로부터 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명을 다양하게 수정 및 변경시킬 수 있음을 이해할 수 있을 것이다.

부호의 설명

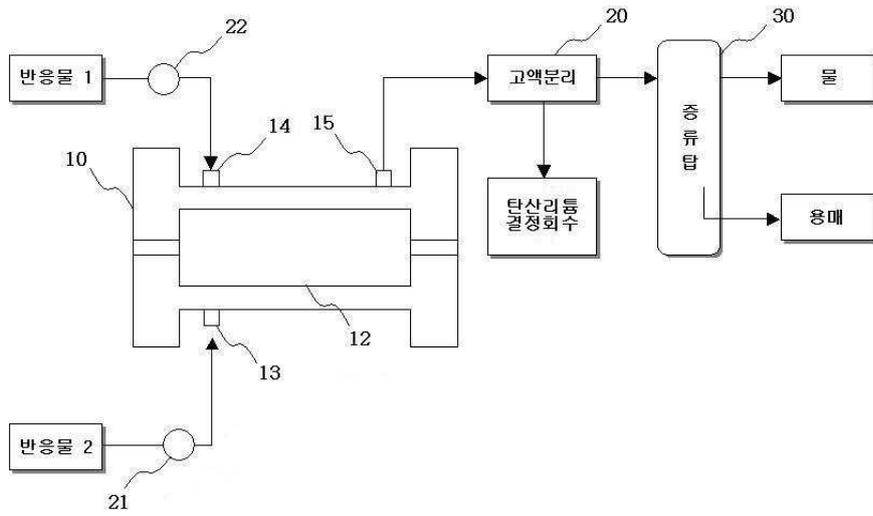
- [0057] 11: 반응조
- 12: 로터
- 13, 14: 반응물 투입구
- 15: 생성물 배출구
- 16: 열공급부
- 17: 반응조의 내부공간
- 18, 19: 돌기

도면

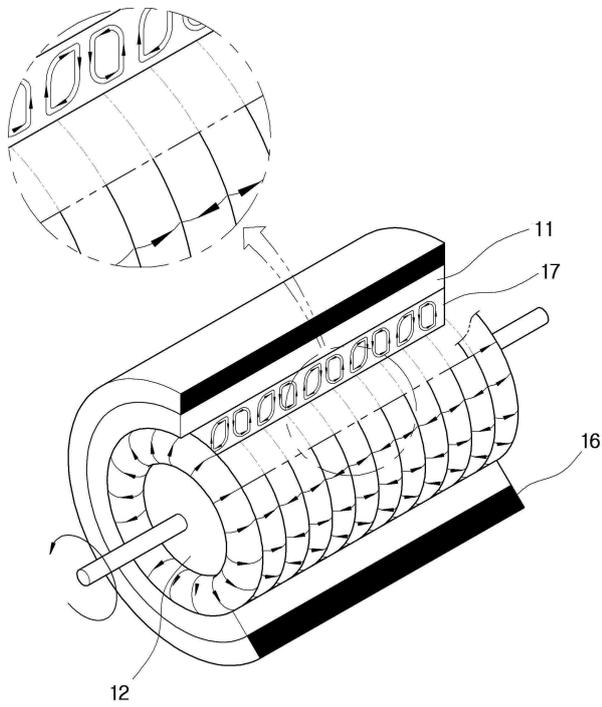
도면1



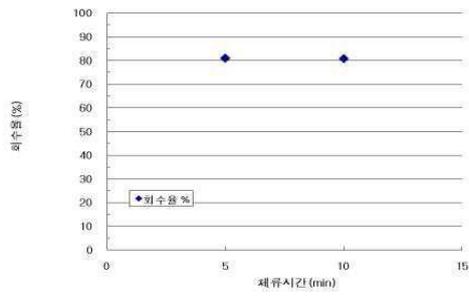
도면2



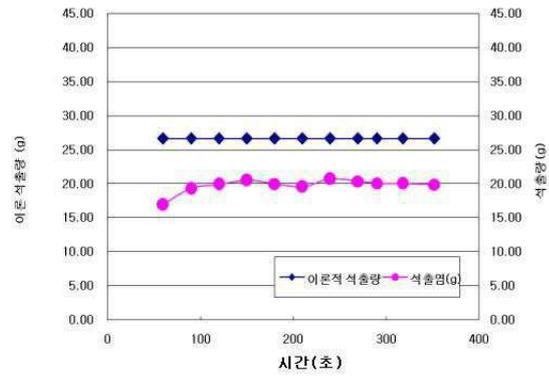
도면3



도면4



도면5



도면6

