



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년11월13일
(11) 등록번호 10-1918234
(24) 등록일자 2018년11월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
CO1D 3/04 (2006.01) CO1D 7/26 (2006.01)
(52) CPC특허분류
CO1D 3/04 (2013.01)
CO1D 7/26 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-0113684
(22) 출원일자 2016년09월05일
심사청구일자 2016년12월08일
(65) 공개번호 10-2018-0026863
(43) 공개일자 2018년03월14일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020130113287 A*
KR1020130032563 A*
KR1020160076021 A*
US2627452 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
주식회사 포스코
경상북도 포항시 남구 동해안로 6261 (괴동동)
(72) 발명자
김성연
전라남도 광양시 금호로 130, 4동 304호(금호동, 초원아파트)
김경석
경상북도 포항시 남구 지곡로 294, 215동 1402호 (지곡동, 효자그린아파트)
(74) 대리인
유미특허법인
(뒷면에 계속)

전체 청구항 수 : 총 19 항

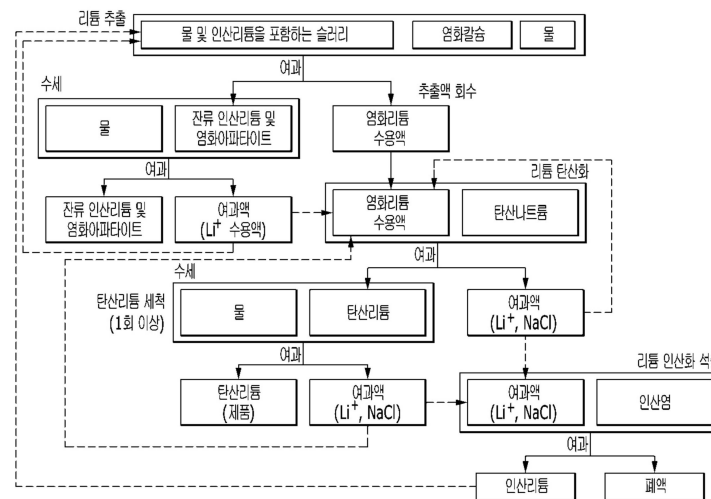
심사관 : 최홍석

(54) 발명의 명칭 **염화 리튬의 제조 방법 및 탄산 리튬의 제조 방법**

(57) 요약

염화 리튬 수용액의 제조 방법 및 탄산 리튬의 제조 방법에 관한 것으로, 용매 및 인산 리튬을 포함하는 슬러리에, 염화 칼슘을 투입하는 단계; 및 상기 용매 및 인산 리튬을 포함하는 슬러리 내 인산 리튬과 염화 칼슘이 반응하여, 난용성 인산 화합물인 클로로 아파타이트(Chloroapatite) 침전물 및 염화 리튬 수용액을 수득하는 단계를 포함하는 염화 리튬 수용액의 제조 방법을 제공할 수 있다.

대표도 - 도1



- (52) CPC특허분류
Y02W 10/40 (2015.05)
Y02W 30/84 (2015.05)

- (72) 발명자

이소연

경상북도 포항시 남구 동해안로 6261 (괴동동)

홍완기

경북 포항시 남구 행복길 56, 4동 303호 (대잠동,
행복아파트)

최재혁

경상북도 포항시 남구 지곡로 294, 213동 502호(지
곡동, 효자그린아파트)

명세서

청구범위

청구항 1

용매 및 인산 리튬을 포함하는 슬러리에, 염화 칼슘을 투입하는 단계; 및

상기 용매 및 인산 리튬을 포함하는 슬러리 내 인산 리튬과 염화 칼슘이 반응하여, 난용성 인산 화합물인 클로로 아파타이트(Chloroapatite) 침전물 및 염화 리튬 수용액을 수득하는 단계;를 포함하고,

상기 용매 및 인산 리튬을 포함하는 슬러리의 용매는 물이고,

상기 용매 및 인산 리튬을 포함하는 슬러리 내 인산 리튬과 염화 칼슘이 반응하여, 난용성 인산 화합물인 클로로 아파타이트(Chloroapatite) 침전물 및 염화 리튬 수용액을 수득하는 단계;에서

상기 인산 리튬과 염화 칼슘의 반응에서, 상기 인산 리튬의 반응율은 90% 이상인 것인,

염화 리튬 수용액의 제조 방법.

청구항 2

삭제

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 용매 및 인산 리튬을 포함하는 슬러리의 용매는 초순수(Deionized water)인 것인 염화 리튬 수용액의 제조 방법.

청구항 4

제1항에서,

상기 용매 및 인산 리튬을 포함하는 슬러리에, 염화 칼슘을 투입하는 단계;에서,

상기 인산 리튬은 염수 내 리튬, 폐전지 내 리튬, 광석 내 리튬 또는 이들의 조합으로부터 유래된 것인,

염화 리튬 수용액의 제조 방법.

청구항 5

제1항에서,

상기 용매 및 인산 리튬을 포함하는 슬러리 내 인산 리튬과 염화 칼슘이 반응하여, 난용성 인산 화합물인 클로로 아파타이트(Chloroapatite) 침전물 및 염화 리튬 수용액을 수득하는 단계;는,

상기 용매 및 인산 리튬을 포함하는 슬러리 내 인산 리튬과 염화 칼슘이 반응하여, 난용성 인산 화합물인 클로로 아파타이트(Chloroapatite) 침전물, 미반응 인산 리튬 입자, 및 염화 리튬 수용액을 수득하는 단계;인 것인,

염화 리튬 수용액의 제조 방법.

청구항 6

제1항에서,
상기 염화 리튬 수용액의 제조 방법은,
전(全) 공정에 걸쳐, 반응 조건이 중성 또는 염기성 조건인 것인,
염화 리튬 수용액의 제조 방법.

청구항 7

제1항에서,
상기 염화 리튬 수용액의 제조 방법은,
전(全) 공정에 걸쳐, 반응 조건이 pH 7 이상인 조건인 것인,
염화 리튬 수용액의 제조 방법.

청구항 8

제1항에서,
상기 인산 리튬은, 강산 처리를 통해 침출하는 공정으로 수득된 것인 아닌,
염화 리튬 수용액의 제조 방법.

청구항 9

제1항에서,
상기 수득된 염화 리튬 수용액 내 리튬 이온의 농도는 10,000ppm 이상인 것인,
염화 리튬 수용액의 제조 방법.

청구항 10

삭제

청구항 11

제1항에서,
상기 용매 및 인산 리튬을 포함하는 슬러리 내 인산 리튬과 염화 칼슘이 반응하여, 난용성 인산 화합물인 클로로 아파타이트(Chloroapatite) 침전물 및 염화 리튬 수용액을 수득하는 단계; 이후에,
상기 수득된 클로로 아파타이트 침전물을 수세 후, 수세 여액 내 잔류 리튬을 회수하기 위해 상기 수세 여액을 상기 용매 및 인산 리튬을 포함하는 슬러리에 투입하는 단계;를 더 포함하는 것인,
염화 리튬 수용액의 제조 방법.

청구항 12

제1항에서,
상기 용매 및 인산 리튬을 포함하는 슬러리 내 인산 리튬과 염화 칼슘이 반응하여, 난용성 인산 화합물인 클로로 아파타이트(Chloroapatite) 침전물 및 염화 리튬 수용액을 수득하는 단계; 이후에,

상기 수득된 클로로 아파타이트 침전물을 수세 후, 수세 여액 내 잔류 리튬을 회수하기 위해 상기 수세 여액을, 상기 용매 및 인산 리튬을 포함하는 슬러리 내 인산 리튬과 염화 칼슘이 반응하여, 난용성 인산 화합물인 클로로 아파타이트(Chloroapatite) 침전물 및 염화 리튬 수용액을 수득하는 단계;에서 수득된 염화 리튬 수용액에 투입하는 것인,

염화 리튬 수용액의 제조 방법.

청구항 13

제1항에서,

상기 용매 및 인산 리튬을 포함하는 슬러리에, 염화 칼슘을 투입하는 단계;에서,

상기 투입되는 염화 칼슘의 양은, 몰수 기준으로, 상기 인산 리튬 대비 1.500배 이상 및 2.334배 이하인 것인,

염화 리튬 수용액의 제조 방법.

청구항 14

제1항에서,

상기 용매 및 인산 리튬을 포함하는 슬러리 내 인산 리튬과 염화 칼슘이 반응하여, 난용성 인산 화합물인 클로로 아파타이트(Chloroapatite) 침전물 및 염화 리튬 수용액을 수득하는 단계;에서,

반응 온도는 20℃ 이상 및 105℃ 이하이고, 반응 압력은 0bar 이상(0을 제외함) 및 1.01325bar 이하인 것인,

염화 리튬 수용액의 제조 방법.

청구항 15

제1항에서,

상기 용매 및 인산 리튬을 포함하는 슬러리 내 인산 리튬과 염화 칼슘이 반응하여, 난용성 인산 화합물인 클로로 아파타이트(Chloroapatite) 침전물 및 염화 리튬 수용액을 수득하는 단계;에서,

반응 온도는 100℃ 이상 및 250℃ 이하이고, 반응 압력은 1.01325bar 이상 및 40bar 이하인 것인,

염화 리튬 수용액의 제조 방법.

청구항 16

염화 리튬 수용액을 준비하는 단계; 및

상기 염화 리튬 수용액에 탄산 나트륨을 투입하여, 탄산 리튬 및 여액을 수득하는 단계;를 포함하고,

상기 염화 리튬 수용액 내 리튬 이온의 농도는 10,000ppm 이상이고,

상기 염화 리튬 수용액을 준비하는 단계;에서,

상기 염화 리튬 수용액은 상기 제1항, 제3항 내지 제9항 및 제11항 내지 제15항 중 어느 한 항의 염화 리튬 수용액의 제조 방법으로부터 제조된 것인 탄산 리튬의 제조 방법.

청구항 17

제16항에 있어서,

상기 염화 리튬 수용액을 준비하는 단계;에서,

상기 염화 리튬 내 리튬은, 염수 내 리튬, 폐전지 내 리튬, 광석 내 리튬 또는 이들의 조합으로부터 유래된 것인 탄산 리튬의 제조 방법.

청구항 18

제16항에서,

상기 염화 리튬 수용액에 탄산 나트륨을 투입하여, 탄산 리튬 및 여액을 수득하는 단계; 이후에, 상기 여액에 인 공급 물질을 투입하여, 인산 리튬을 수득하는 단계;를 더 포함하는 것인, 탄산 리튬의 제조 방법.

청구항 19

제16항에서,

상기 염화 리튬 수용액에 탄산 나트륨을 투입하여, 탄산 리튬 및 여액을 수득하는 단계; 이후에, 수득된 탄산 리튬을 수세 후, 수세 여액 내 잔류 리튬을 회수하기 위해, 상기 수세 여액을, 상기 염화 리튬 수용액을 준비하는 단계;의 상기 염화 리튬 수용액으로 투입하는 것인, 탄산 리튬의 제조 방법.

청구항 20

제16항에서,

상기 염화 리튬 수용액에 탄산 나트륨을 투입하여, 탄산 리튬 및 여액을 수득하는 단계;에서, 상기 탄산 나트륨은, 상기 염화 리튬 수용액 내 리튬 이온과, 투입되는 탄산 나트륨 내 나트륨 이온의 몰 비(리튬 이온 : 나트륨 이온)가 1:0.8 내지 1:1.2가 되는 양으로 투입되는 것인, 탄산 리튬의 제조 방법.

청구항 21

제16항에서,

상기 염화 리튬 수용액에 탄산 나트륨을 투입하여, 탄산 리튬 및 여액을 수득하는 단계;의 반응 온도는, 20℃ 이상 및 100℃ 이하인 것인, 탄산 리튬의 제조 방법.

청구항 22

삭제

발명의 설명

기술 분야

염화 리튬의 제조 방법 및 탄산 리튬의 제조 방법에 관한 것이다.

[0001]

배경 기술

- [0003] 최근 전기자동차와 모바일 기기가 빠르게 보급되면서 전지의 전극재료로 사용되는 리튬의 수요가 점차 많아지고 있다. 특히, 전기자동차의 배터리(battery) 제조에 탄산 리튬이 원료로 사용되고 있다. 이러한 탄산 리튬을 제조하는 방법으로는 하기와 같은 방법들이 알려져 있다.
- [0004] (1) 스포두민(spodumene), 페탈라이트(petalite) 또는 레피돌라이트(lepidoilite) 등 리튬을 약 1 내지 1.5%로 비교적 많이 함유하고 있는 광물로부터 리튬을 추출한 후, CO₂와의 반응을 통해 최종적으로 탄산 리튬을 제조하는 방법이다.
- [0005] 그러나, 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 강산을 사용함으로써 환경 오염이 극심한 문제가 있다.
- [0006] (2) 리튬을 함유하는 염수(brine) 내 리튬을 직접적으로 이용하는 방법이다.
- [0007] 그러나, 염수에 함유된 리튬의 농도는 약 0.3 내지 1.5g/L 정도이고, 염수에 함유된 리튬은 주로 CO₂를 가압 첨가하여 탄산 리튬의 형태로 추출하는데, 상기 탄산 리튬의 용해도는 0 °C에서 약 15.4 g/L, 100 °C에서 약 7.2 g/L로서, 염수에 함유된 리튬이 모두 탄산 리튬으로 변환된다고 가정하여도 염수 중 탄산 리튬의 양은 1.59 내지 7.95g/L이어서(Li₂CO₃ 분자량이 74이고 Li의 원자량이 7이므로 74÷14 ≒ 5.3이며, 따라서 리튬 농도에 5.3을 곱하면 탄산 리튬의 농도를 추정할 수 있음), 상기 탄산 리튬 농도의 대부분은 탄산 리튬의 용해도 보다 낮기 때문에 석출되는 탄산 리튬의 양은 얼마 되지 않아 리튬 회수율이 매우 낮은 문제가 있다.
- [0008] 따라서, 종래에는 염수 함유 리튬을 탄산리튬 형태로 추출하기 위해서, 천연의 염호에서 염수를 펴핑하여 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, 탄산 리튬의 용해도 이상의 양을 석출시켜 리튬을 회수하는 방법이 사용되어 왔다.
- [0009] 그러나, 이러한 종래의 방법은 염수의 증발 및 농축에 많은 시간이 소요되어 생산성이 낮고, 염수의 증발 및 농축 과정에서 리튬이 다른 불순물과 함께 염 형태로 석출되어 리튬의 손실이 발생하고, 비가 오는 우기에는 이용이 제한되는 문제가 있었다.
- [0010] (3) 한편, 한편 한국특허공개공보 제2013-0113287호의 발명에서는 수용성 반응제인 수산화칼슘을 물 내에서 인산 리튬과 반응시켜, 수산화리튬 수용액을 먼저 제조 한 후, CO₂ 가스를 불어넣어 탄산 리튬을 제조하는 방법을 제시하였다. 인산 리튬은 물에 대한 용해도가 20 °C에서 0.39 g/L 수준으로 낮기 때문에 통상적인 방법에서는 인산 리튬을 산에 용해시켜 리튬 이온을 침출하여야 하였으나, 이 특허에서는 수용성 반응제인 수산화칼슘을 인산 리튬 내 리튬과 직접 반응시킴으로써, 별도의 산 처리 없이, 수용액 상의 반응을 통해 수산화 리튬 수용액 형태로 리튬 이온을 수득하고자 하였다.
- [0011] 그러나 이 방법은, 수산화칼슘과 인산 리튬과의 반응 속도가 빠르지 않아, 경제적인 수준의 농도까지 리튬 이온을 수득하는 데 시간이 많이 걸린다.
- [0012] 이에, 경제성을 고려하여 수산화칼슘과 인산 리튬의 반응 시간을 제한하는 경우에는, 수득된 수산화 리튬 수용액 내 리튬 이온의 농도가 낮아서, 리튬 이온의 회수율이 높지 않은 문제가 있다.
- [0013] 구체적으로, 수산화칼슘과 인산 리튬의 반응 속도가 충분히 빠르지 않아, 경제적으로 허용되는 반응 시간 내에, 5,000ppm 정도의 저농도의 리튬 이온의 회수만이 가능하다.
- [0014] 이에 따라, 후속 공정으로 탄산 리튬을 제조하기 전에 고농도로 용액을 농축시킬 필요가 있어, 농축을 위한 추가적인 공정이 필요하고, 증발에너지가 많이 필요한 문제가 있다.
- [0015] 또한, 중국 특허 CN201210404254 (출원번호)와 같은 기술이 있으나, 하기와 같은 문제가 있다.
- [0016] 상기 중국 특허는 출발물질을 리튬 배터리의 양극재인 인산-리튬-철 화합물로 사용한다.
- [0017] 이를 염산으로 침출(leaching)하며, 그 결과물은 물 속에 용해되어 존재하는 인산철, 인산리튬, 염화철 성분들이 된다.

- [0018] 그리고 용액에 알칼리 성분을 넣고 pH를 2.0-2.5로 맞추어 인산철을 석출시켜 여과함으로써 철 성분을 인산철 형태로 제거해 낸다. 그 여과액의 pH를 6.0-7.0으로 조절한 후 CaCl₂를 추가하여 인산칼슘으로 석출시킨 후, 여과하여 인산칼슘을 제거한다. 여기서는 Ca 성분과 PO₄ 이온을 제거하는 것이다.
- [0019] 이제 최종 여과액을 증발시켜 농축시키면 LiCl 결정물질을 석출된다. 석출물을 여과하고 세척(washing)함으로써 제품 LiCl을 얻는다.
- [0020] 즉 상기 중국 특허에서는 리튬 함유 인산염에서 리튬 이온을 침출시키기 위해 염산을 사용한다. 그 후에 인산이온을 제거하기 위해 염화칼슘을 투입한다.
- [0021] 이 선행특허의 문제점은 강산을 사용하여 리튬 함유 인산염으로부터 리튬을 침출한다는 것이다. 강한 특히 염산은 공정 상 매우 다양하며 심각한 문제를 초래한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0023] 상술한 문제점을 해결하기 위해, 본 발명의 일 구현에는, 리튬 함유 인산염으로부터 빠른 시간 안에 고농도로 리튬 이온을 추출할 수 있는 친환경적인 염화 리튬 수용액의 제조 방법을 제공하고자 한다.
- [0024] 또한 염화 리튬 수용액으로부터 경제적으로 탄산 리튬을 제조할 수 있는 방법을 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

- [0026] 본 발명의 일 구현예에서는, 용매 및 인산 리튬을 포함하는 슬러리에, 염화 칼슘을 투입하는 단계; 및 상기 용매 및 인산 리튬을 포함하는 슬러리 내 인산 리튬과 염화 칼슘이 반응하여, 난용성 인산 화합물인 클로로 아파타이트(Chloroapatite) 침전물 및 염화 리튬 수용액을 수득하는 단계;를 포함하는 염화 리튬 수용액의 제조 방법을 제공한다.
- [0027] 상기 용매 및 인산 리튬을 포함하는 슬러리의 용매는 물일 수 있다.
- [0028] 상기 용매 및 인산 리튬을 포함하는 슬러리의 용매는 초순수(Deionized water)일 수 있다.
- [0029] 상기 용매 및 인산 리튬을 포함하는 슬러리에, 염화 칼슘을 투입하는 단계;에서, 상기 인산 리튬은 염수 내 리튬, 폐전지 내 리튬, 광석 내 리튬 또는 이들의 조합으로부터 유래될 수 있다.
- [0030] 상기 용매 및 인산 리튬을 포함하는 슬러리 내 인산 리튬과 염화 칼슘이 반응하여, 난용성 인산 화합물인 클로로 아파타이트(Chloroapatite) 침전물 및 염화 리튬 수용액을 수득하는 단계;는, 상기 용매 및 인산 리튬을 포함하는 슬러리 내 인산 리튬과 염화 칼슘이 반응하여, 난용성 인산 화합물인 클로로 아파타이트(Chloroapatite) 침전물, 미반응 인산 리튬 입자, 및 염화 리튬 수용액을 수득하는 단계;일 수 있다.
- [0031] 상기 염화 리튬 수용액의 제조 방법은, 전(全) 공정에 걸쳐, 반응 조건이 중성 또는 염기성 조건일 수 있다.
- [0032] 상기 염화 리튬 수용액의 제조 방법은, 전(全) 공정에 걸쳐, 반응 조건이 pH 7 이상인 조건일 수 있다.
- [0033] 상기 인산 리튬은, 강산 처리를 통해 침출하는 공정으로 수득된 것인 아닐 수 있다.
- [0034] 상기 수득된 염화 리튬 수용액 내 리튬 이온의 농도는 10,000ppm 이상일 수 있다.
- [0035] 상기 용매 및 인산 리튬을 포함하는 슬러리 내 인산 리튬과 염화 칼슘이 반응하여, 난용성 인산 화합물인 클로로 아파타이트(Chloroapatite) 침전물 및 염화 리튬 수용액을 수득하는 단계;에서, 상기 인산 리튬과 염화 칼슘의 반응에서, 상기 인산 리튬의 반응율은 90% 이상일 수 있다.
- [0036] 상기 용매 및 인산 리튬을 포함하는 슬러리 내 인산 리튬과 염화 칼슘이 반응하여, 난용성 인산 화합물인 클로로 아파타이트(Chloroapatite) 침전물 및 염화 리튬 수용액을 수득하는 단계; 이후에, 상기 수득된 클로로 아파타이트 침전물을 수세 후, 수세 여액 내 잔류 리튬을 회수하기 위해 상기 수세 여액을 상기 용매 및 인산 리튬을 포함하는 슬러리에 투입하는 단계;를 더 포함할 수 있다.
- [0037] 상기 용매 및 인산 리튬을 포함하는 슬러리 내 인산 리튬과 염화 칼슘이 반응하여, 난용성 인산 화합물인 클로로 아파타이트(Chloroapatite) 침전물 및 염화 리튬 수용액을 수득하는 단계; 이후에, 상기 수득된 클로로 아파타이트 침전물을 수세 후, 수세 여액 내 잔류 리튬을 회수하기 위해 상기 수세 여액을, 상기 용매 및 인산 리튬

을 포함하는 슬러리 내 인산 리튬과 염화 칼슘이 반응하여, 난용성 인산 화합물인 클로로 아파타이트(Chloroapatite) 침전물 및 염화 리튬 수용액을 수득하는 단계;에서 수득된 염화 리튬 수용액에 투입할 수 있다.

- [0038] 상기 용매 및 인산 리튬을 포함하는 슬러리에, 염화 칼슘을 투입하는 단계;에서, 상기 투입되는 염화 칼슘의 양은, 몰수 기준으로, 상기 인산 리튬 대비 1.500배 이상 및 2.334배 이하일 수 있다.
- [0039] 상기 용매 및 인산 리튬을 포함하는 슬러리 내 인산 리튬과 염화 칼슘이 반응하여, 난용성 인산 화합물인 클로로 아파타이트(Chloroapatite) 침전물 및 염화 리튬 수용액을 수득하는 단계;에서, 반응 온도는 20℃ 이상 및 105℃ 이하이고, 반응 압력은 0bar 이상 및 1.01325bar 이하일 수 있다.
- [0040] 상기 용매 및 인산 리튬을 포함하는 슬러리 내 인산 리튬과 염화 칼슘이 반응하여, 난용성 인산 화합물인 클로로 아파타이트(Chloroapatite) 침전물 및 염화 리튬 수용액을 수득하는 단계;에서, 반응 온도는 100℃ 이상 및 250℃ 이하이고, 반응 압력은 1.01325bar 이상 및 40bar 이하일 수 있다.
- [0042] 본 발명의 다른 일 구현예에서는, 염화 리튬 수용액을 준비하는 단계; 및 상기 염화 리튬 수용액에 탄산 나트륨을 투입하여, 탄산 리튬 및 여액을 수득하는 단계;를 포함하고, 상기 염화 리튬 수용액 내 리튬 이온의 농도는 10,000ppm 이상일 수 있다.
- [0043] 상기 염화 리튬 수용액을 준비하는 단계;에서, 상기 염화 리튬 내 리튬은, 염수 내 리튬, 폐전지 내 리튬, 광석 내 리튬 또는 이들의 조합으로부터 유래될 수 있다.
- [0044] 상기 염화 리튬 수용액에 탄산 나트륨을 투입하여, 탄산 리튬 및 여액을 수득하는 단계; 이후에, 상기 여액에 인 공급 물질을 투입하여, 인산 리튬을 수득하는 단계;를 더 포함할 수 있다.
- [0045] 상기 염화 리튬 수용액에 탄산 나트륨을 투입하여, 탄산 리튬 및 여액을 수득하는 단계; 이후에, 수득된 탄산 리튬을 수세 후, 수세 여액 내 잔류 리튬을 회수하기 위해, 상기 수세 여액을, 상기 염화 리튬 수용액을 준비하는 단계;의 상기 염화 리튬 수용액으로 투입할 수 있다.
- [0046] 상기 염화 리튬 수용액에 탄산 나트륨을 투입하여, 탄산 리튬 및 여액을 수득하는 단계;에서, 상기 탄산 나트륨은, 상기 염화 리튬 수용액 내 리튬 이온과, 투입되는 탄산 나트륨 내 나트륨 이온의 몰 비(리튬 이온 : 나트륨 이온)가 1:0.8 내지 1:1.2가 되는 양으로 투입될 수 있다.
- [0047] 상기 염화 리튬 수용액에 탄산 나트륨을 투입하여, 탄산 리튬 및 여액을 수득하는 단계;의 반응 온도는, 20℃ 이상 및 100℃ 이하일 수 있다.
- [0048] 상기 염화 리튬 수용액을 준비하는 단계;에서, 상기 염화 리튬 수용액은 상기 전술한 본 발명의 일 구현예인 염화 리튬 수용액의 제조 방법으로부터 제조될 수 있다.

발명의 효과

- [0050] 본 발명의 일 구현예에 따른 염화 리튬 수용액의 제조 방법에 의하면, 빠른 시간 안에 리튬 이온의 농도가 10,000ppm 이상인 고농도의 염화 리튬 수용액의 제조가 가능하다. 이에, 후속 공정으로 탄산 리튬을 제조하기 전에, 염화 리튬 수용액의 농축에 요구되는 증발에너지의 양이 감소되어, 공정의 경제성이 획기적으로 향상될 수 있다.
- [0051] 또한, 본 발명의 일 구현예에 따른 염화 리튬 수용액의 제조 방법은, 전(全) 공정에서 산처리 과정을 포함하지 않기 때문에, 친환경적인 제조 방법이다.
- [0052] 또한, 본 발명의 일 구현예에 따른 탄산 리튬의 제조 방법에 의하면, 친환경적이며, 간단한 공정으로 경제성 있게 탄산 리튬을 제조할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0054] 도 1은 본 발명의 일 구현예에 따른 염화 리튬 수용액의 제조 방법 및 탄산 리튬의 제조 방법에 관한 개략적인 구성도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0055] 이하, 본 발명의 구현예를 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이는 예시로서 제시되는 것으로, 이에 의해 본 발명

이 제한되지는 않으며 본 발명은 후술할 청구범위의 범주에 의해 정의될 뿐이다.

[0056] 다른 정의가 없다면 본 명세서에서 사용되는 모든 용어(기술 및 과학적 용어를 포함)는 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 공통적으로 이해될 수 있는 의미로 사용될 수 있을 것이다. 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 포함한다.

[0058] 도 1은, 본 발명의 일 구현예에 따른 염화 리튬 수용액의 제조 방법 및 탄산 리튬의 제조 방법의 개략적인 구성도이다. 다만, 이에 한정하는 것은 아니고, 통상의 기술자의 입장에서 본 발명의 기술적 사상을 벗어나지 않는 범위에서 다양하게 변형하여 실시할 수 있다.

[0059] 이하, 도 1을 참조하여, 본 발명의 일 구현예에 따른 염화 리튬 수용액의 제조 방법 및 탄산 리튬 제조방법에 대해 설명한다.

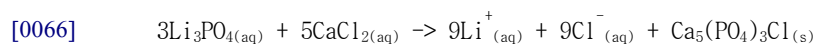
[0061] **[염화 리튬 수용액의 제조 방법]**

[0062] 본 발명의 일 구현예는, 용매 및 인산 리튬을 포함하는 슬러리에, 염화 칼슘을 투입하는 단계; 및 상기 용매 및 인산 리튬을 포함하는 슬러리 내 인산 리튬과 염화 칼슘이 반응하여, 난용성 인산 화합물인 클로로 아파타이트(Chloroapatite) 침전물 및 염화 리튬 수용액을 수득하는 단계;를 포함하는, 염화 리튬 수용액의 제조 방법을 제공한다. 상기 물은 불순물이 없는 초순수(Deionized water, DI water)일 수 있다.

[0063] 이러한 방법은, 별도의 산 처리 없이 고농도의 염화 리튬 수용액을 제조할 수 있는 방법이다. 또한, 전술한 본 발명의 일 구현예에 따른 염화 리튬의 제조 방법은 반응 속도가 기존 공정에 비해 개선될 수 있다.

[0064] 상기 인산 리튬과 염화 칼슘의 반응에서, 염화 칼슘은 인산 음이온 침전제로 작용하며, 난용성 인산 화합물을 침전시킨다. 상기 난용성 인산 화합물의 물에 대한 용해도는 상기 인산 리튬보다 낮을 수 있다. 구체적으로, 상기 공정은 하기 반응식 1에 의해 진행될 수 있다.

[0065] [반응식 1]



[0068] 즉, 인산 리튬과 염화 칼슘이 일부 물에 용해되면, 칼슘 양이온(Ca^{2+}) 및 일부 염소 음이온(Cl^-)이 인산 리튬으로부터 생성된 인산 음이온(PO_4^{3-})와 반응하여 안정한 난용성 인산 화합물인 클로로아파타이트(Chloroapatite, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$)가 침전된다. 이 때, 상기 난용성 인산 화합물이 침전되고 나면, 용액 중에는 리튬 양이온(Li^+)과 염소 음이온(Cl^-)이 남게 되어 염화 리튬 수용액을 수득할 수 있다.

[0069] 여기서, 상기 난용성 인산 화합물이 석출되면 인산 음이온이 고갈되므로 인산 리튬은 물 내로 지속적으로 용해 및 해리될 수 있으며, 이에 따라 용액 중의 리튬 양이온(Li^+)과 염소 음이온(Cl^-)의 농도가 높아져 고농도의 염화 리튬 수용액을 얻을 수 있다.

[0070] 구체적으로, 인산 리튬은 용해도가 20 °C에서 0.39 g/L인 난용성 화합물(또는 염)로서 안정한 물질이나, 클로로 아파타이트의 용해도는 상기 인산 리튬과 염화 칼슘(20 °C에서 745g/L)에 비해 매우 낮으며, 상기 두 물질보다 더욱 안정한 물질이기 때문에 상기 반응식 1이 정반응으로 진행될 수 있다.

[0071] 또한, 전술한 바와 같이 반응생성물인 클로로아파타이트가 지속적으로 석출되기 때문에, 용매인 물 내에 생성물인 클로로아파타이트가 지속적으로 제거되고, 이에 따라 반응은 정반응 방향으로 계속해서 이루어질 수 있다.

[0072] 상기와 같은 염화 리튬 수용액의 제조 방법에서, 수득된 염화 리튬 수용액 내 리튬 이온의 농도는 10,000ppm 이상, 15,000ppm 이상, 10,000ppm 이상 및 40,000ppm 이하, 또는 15,000ppm 이상 및 40,000ppm 이하일 수 있다.

[0073] 종래 기술인 인산 리튬과 수산화칼슘을 이용하여, 수산화 리튬 수용액 형태로 리튬을 수득하는 기술에서, 수산화칼슘의 물에 대한 용해도는, 20°C에서 1.73g/L이다.

[0074] 이에 종래 기술에서는 인산 리튬과 수산화 칼슘의 반응에서, 경제적으로 허용되는 반응 시간 동안의 인산 리튬의 반응율이 40 내지 80% 정도로 낮다. 이에 따라 종래 기술에서는 약 5,000ppm 수준의 저농도의 수산화 리튬

수용액의 수득만이 가능하였다. 인산 리튬과 수산화 칼슘의 반응율이 높아지지 않는 이유는, 반응이 지속될수록 $[OH^-]$ 농도가 증가하면서 pH가 상승하는데, 이때 pH가 상승할수록 수산화칼슘의 용해도가 감소하기 때문이다. 수산화 칼슘의 용해도는 20℃에서 1.73 g/L 이며, 단순히 용해도만으로 pH는 12.2 정도가 된다. 반응이 진행되어 pH가 14에 이르면 수산화 칼슘의 물에 대한 용해도는 0.004 g/L 정도까지 낮아진다. 그 결과 인산 리튬과 수산화 칼슘의 반응 속도가 현저히 떨어지기 때문에, 반응율을 높이기 어려우며 농도가 높은 수산화 리튬을 얻기가 어렵다.

- [0075] 이에, 후속 단계인 탄산 리튬의 제조에 상기 수산화 리튬 수용액을 이용하기 위해, 9,000ppm 이상으로 농축을 위한 추가적인 농축 공정이 필요하며, 이 때 많은 증발에너지가 소모되는 문제가 있다.
- [0076] 본 발명의 일 구현예에 따른 구성인 염화 칼슘의 물에 대한 용해도는 20℃에서 745g/L이다.
- [0077] 즉, 본 발명의 일 구현예에 따른 주요 구성인 염화 칼슘의 물에 대한 용해도가 종래 기술인 수산화 칼슘에 비해 현저히 높다. 인산 리튬과 염화칼슘의 반응에 의해서 수용액중에 $[Li^+]$ 이온의 농도가 40,000 ppm 수준에 이르면서 $[Cl^-]$ 이온도 동시에 증가하나, 염화 칼슘의 용해도는 충분히 높게 유지되어 인산 리튬과 염화 칼슘의 반응은 지속된다.
- [0079] 이에, 경제적으로 허용되는 반응 시간 내의 인산 리튬의 반응율이 80% 이상 수준으로 매우 높다.
- [0080] 이로 인해 염화 리튬 수용액 내 리튬 양이온의 농도를 20,000ppm까지 수득하는데 반응 시간을 크게 단축할 수 있다. 구체적으로, 5시간까지 단축할 수 있는 결과를 얻었다.
- [0081] 이에 따라 경제적으로 허용되는 반응 시간 내에 충분히 반응 결과물로 10,000ppm 이상의 매우 고농도의 염화 리튬 수용액을 수득할 수 있으며, 종래 수산화 칼슘을 반응제로 사용하는 경우보다 반응 시간을 현저히 감소시킬 수 있다.
- [0082] 이에, 후속 단계로서 탄산 리튬을 제조할 때, 염화 리튬 수용액의 농축을 위한 별도의 공정이 불필요하거나, 매우 적은 양의 증발에너지만 소모되어, 공정비용이 획기적으로 절감될 수 있다.
- [0084] 상기 인산 리튬은, 그 형태로 건조된 인산 리튬(lithium phosphate) 분말, 필터 케이크(filter cake) 상태의 인산 리튬(lithium phosphate) 등일 수 있으나, 이에 한정하는 것은 아니다.
- [0085] 한편, 상기 인산 리튬은, 다른 양이온 성분을 같이 포함하는 형태일 수 있다. 예를 들어, 후술할 바와 같이, 상기 인산 리튬 내 리튬이 염수 내 리튬으로부터 유래된 경우, 염수는 리튬과 함께, 칼슘, 마그네슘, 철, 칼륨, 나트륨, 크롬, 납, 또는 카드뮴 등의 양이온을 포함하며, 여기에 인산이온을 함유하는 염, 인산 등의 인 공급 물질을 투입하면 리튬이 인산화되어 인산 리튬의 형태로 석출될 수 있다.
- [0086] 여기서, 인산 리튬은 물에 대한 용해도가 낮은 물질(~0.39g/L)이며, 상기 인산화 공정에서 슬러리의 형태로 추출될 수 있다. 이처럼 인산 리튬을 추출할 때 리튬 외 양이온은 불순물이 되며, 상기 인산화 공정 전, 후, 또는 전후 모두에 당업계에 일반적으로 알려진 방식으로 불순물 제거를 실시할 수 있다.
- [0087] 또한, 상기 인산 리튬 슬러리를 열 또는 자연 건조하면 건조된 인산 리튬(lithium phosphate) 분말 형태로 얻어지고, 상기 인산 리튬 슬러리를 여과하면 필터 케이크(filter cake) 상태의 인산 리튬(lithium phosphate)이 얻어진다.
- [0088] 다만, 불순물 제거 공정을 실시하지 않거나, 불순물 제거 공정을 실시하더라도 불가피하게, 앞서 언급한 바와 같이 인산 리튬에 양이온 불순물이 일부 포함될 수 있다.
- [0090] 상기 염화 리튬 수용액의 제조 방법에 있어서, 상기 용매 및 인산 리튬을 포함하는 슬러리는, 염산 등 강산을 포함하지 않을 수 있다.
- [0091] 종래 리튬을 함유하는 광물에서 강산을 통해 리튬 이온을 침출시키거나, 폐전지의 인산철을 포함하는 폐양극재로부터 산(예를 들어 강산인 염산)을 통해 인산 리튬을 침출시키는 공정은, 강산에 의한 설비의 부식 및 환경오염 등의 문제가 야기되는 문제가 있다. 또한, 상기 폐양극재로부터 강산을 통해 인산 리튬을 침출시키는 경우, 후속 공정에서 용매로 강산이 잔존하기 때문에, 공정 전반에 걸쳐 설비의 부식 및 환경오염 등의 문제가 더욱 심각해질 수 있다. 나아가 낮아진 pH를 재차 올리는 등 pH 조정을 위해 추가적인 캐미컬을 사용하고, 추가적인 공정을 수행하여야 하기 때문에, 공정비용이 가중된다.

- [0092] 또한, 본 발명의 일 구현예에 따른 염화 리튬 수용액의 제조 방법의 전체 공정은, pH가 2 이하의 강산 조건으로 내려가지 않는 조건에서 수행될 수 있다. 즉, 상기 용매 및 인산 리튬을 포함하는 슬러리 내 인산 리튬과 염화 칼슘이 반응하여, 난용성 인산 화합물인 클로로 아파타이트(Chlorapatite) 침전물 및 염화 리튬 수용액을 수득하는 단계;에서, 상기 슬러리 내 염화 칼슘과 함께 소량의 산을 첨가하여 pH가 2 초과의 약산 환경을 만들어 줌으로써 반응 속도를 개선할 수 있다.
- [0094] 상기 용매 및 인산 리튬을 포함하는 슬러리 내 인산 리튬과 염화 칼슘이 반응하여, 난용성 인산 화합물인 클로로 아파타이트(Chlorapatite) 침전물 및 염화 리튬 수용액을 수득하는 단계;에서, 상기 인산 리튬과 염화 칼슘의 반응 후 잔존하는 미반응 인산 리튬 입자와, 석출된 클로로 아파타이트(Chlorapatite)가 비산성 조건에서 잔류 물질로 수득될 수 있다.
- [0095] 강산 성분에 의해 용매가 산성을 띄게 되면, 미반응 인산 리튬이 용해되어 입자 형태로 잔류할 수 없다. 나아가, 반응 생성물인 클로로 아파타이트가 분해되어 인산(H_3PO_4)이 다시 물 속에 녹아들면 따라, 물 내 반응물인 인산 리튬에서 직접적으로 기인하지 않은 인산염의 농도가 증가하게 되고, 그 결과 반응물인 인산 리튬의 용해 속도가 저하되어, 반응율이 감소하게 되고, 최종적으로 본 발명의 일 구현예에서 목적하고자 하는 고농도의 염화 리튬 수용액의 수득이 불가능해질 수 있다.
- [0096] 본 발명의 일 구현예의 염화 리튬 수용액의 제조 방법은, 반응 생성물(클로로아파타이트 및 염화 리튬 수용액) 내 미반응 반응물(인산 리튬 입자)가 지속적으로 존재하는 슬러리 형태이다.
- [0098] 상기와 같이, 용매가 강산 성분에 의해 산성을 띄지 않는 것은, 상기 인산 리튬의 리튬이 염수 내 리튬으로부터 유래된 경우에 더욱 명확해질 수 있다. 염수 내 리튬 인산 리튬의 형태로 석출하여 사용하는 경우, 염수에 인산염 등 인 공급 물질을 투입하여, 염수 내 용존 리튬 이온과 인산 음이온의 반응을 통해 인산 리튬의 난용성을 이용하여 인산 리튬을 석출할 뿐, 강산 처리를 수행하지 않을 수 있다.
- [0099] 이러한 염수로부터 인산 리튬을 석출하는 보다 구체적인 방법은, 강산을 처리하지 않는 공지의 방법 중 적절히 채용될 수 있다.
- [0101] 상기 용매 및 인산 리튬을 포함하는 슬러리에, 염화 칼슘을 투입하는 단계;에서, 상기 투입되는 염화 칼슘의 양은, 몰수 기준으로, 상기 인산 리튬 대비 1.500배 이상 및 2.334배 이하인 것일 수 있다. 염화 칼슘의 양이 너무 적은 경우 인산 리튬의 내 리튬 이온의 용출이 부족하여 리튬의 손실이 발생할 수 있고, 너무 많은 경우 반응 후 염화 리튬 수용액 내에 칼슘이온이 과다하여 칼슘이온 제거비용이 발생할 수 있다. 보다 구체적으로는, 1.600배 이상 및 2.000배 이하인 것일 수 있다.
- [0103] 또한, 상기 용매 및 인산 리튬을 포함하는 슬러리 내 인산 리튬과 염화 칼슘이 반응하여, 난용성 인산 화합물인 클로로 아파타이트(Chlorapatite) 침전물 및 염화 리튬 수용액을 수득하는 단계;에서, 상기 인산 리튬과 염화 칼슘의 반응 온도는 205 °C 이상 및 105 °C 이하일 수 있으며, 이때의 반응 압력은 0bar 이상 및 1.01325bar 이하인 것일 수 있다. 또는, 반응 온도는 100 °C 이상 및 250 °C 이하일 수 있으며 이때의 반응 압력은 1.01325 bar 이상 및 40 bar 이하일 수 있다. 여기서, 여기서 상기 두 구간의 온도 구분점은 슬러리 중의 용질 원자에 의해 일어나는 끓는점 오름에 의해, 100 °C 이상 및 105 °C 이하에서 결정될 수 있다. 온도가 너무 낮은 경우 인산 리튬으로부터의 염화 칼슘과의 반응에 의한 리튬의 용출속도가 느려서 시간이 길게 소요되는 문제가 발생할 수 있고, 온도가 너무 높은 경우 용출속도는 빨라지나 용액의 승온에 필요한 비용과 반응의 밀폐에 필요한 비용이 과다 상승할 수 있다.
- [0104] 구체적인 예시로, 상기 인산 리튬과 염화 칼슘의 반응 압력이 대기압(약 1.01325bar) 부근인 경우에, 반응 온도를 90°C 이상 및 105°C 이하로 할 수 있다. 또한 이 경우, 추가적으로 반응기 압력을 조절하여 반응기 압력을 0.9bar 이상 및 대기압(약 1.01325bar) 이하로 할 수 있는데, 반응 압력을 대기압보다 약간 낮은 수준으로 할 경우, 시간에 따라 물이 점차 증발하기 때문에, 초기에는 물이 많아 반응속도를 촉진할 수 있으며, 최종적으로는 용액의 농도를 높게 얻을 수 있다.
- [0105] 또 다른 예시로, 반응 압력이 20bar 부근인 경우, 수용액의 끓는 점이 약 200°C이므로, 200 °C 근처에서 반응을 수행할 수 있다. 이 경우, 오토클레이브(autoclave) 등을 사용(이에 제한하는 것은 아님)하여 200°C의 고온으로 온도를 올릴 수 있으며, 높은 온도에서 반응시킴으로써 반응속도를 매우 빠르게 조절할 수 있다.
- [0106] 다만 이들은 예시적인 것으로, 여러가지 공정 조건에 따라 공정 압력 및 온도를 다르게 조절할 수 있음은 물론이다.

- [0108] 상기 용매 및 인산 리튬을 포함하는 슬러리 내 인산 리튬과 염화 칼슘이 반응하여, 난용성 인산 화합물인 클로로 아파타이트(Chloroapatite) 침전물 및 염화 리튬 수용액을 수득하는 단계; 이후에, 상기 수득된 클로로 아파타이트 침전물을 수세 후, 수세 여액 내 잔류 리튬을 회수하기 위해 상기 수세 여액을 상기 용매 및 인산 리튬을 포함하는 슬러리에 투입하는 단계;를 더 포함하는 것일 수 있다.
- [0109] 구체적으로, 우선, 상기 클로로 아파타이트 침전물 및 염화 리튬 수용액을 여과하는 단계;를 포함할 수 있다. 이에, 염화 리튬 수용액과 클로로 아파타이트를 포함하는 필터 케이크를 분리할 수 있다. 또한 상기 필터 케이크는 구체적으로, 잔류 인산 리튬 입자를 더 포함할 수 있다. 이 때, 여과시의 온도는 5℃ 이상 및 95℃ 이하인 것일 수 있다. 온도 범위를 이와 같이 한정하는 것은 온도가 5℃보다 낮으면 슬러리의 점도가 높아져 여과가 순탄하지 않으며, 온도가 95℃보다 높으면 에너지 투입비용의 상승과 여과설비의 운영에 어려움이 있기 때문이다.
- [0110] 이후, 분리된 클로로 아파타이트를 포함하는 필터 케이크를 수세한 후, 재차 여과하여 수득된 여액을 상기 용매 및 인산 리튬을 포함하는 슬러리에 투입할 수 있다. 상기 수세 및 여과 과정은 필요에 따라 1회 이상 수행될 수 있으며, 수세기 물의 양은 클로로아파타이트 질량의 0.5배 이상 및 5배 이하일 수 있다. 0.5배 미만일 경우 세척액이 여과 후의 고체에 잔류하는 비율이 높아 리튬이온의 회수율이 낮으며, 5배 초과이면 세척효과와 리튬이온의 회수율은 좋으나 여과액의 농도가 묽어져 재사용하는데 비효율적이다.
- [0111] 이에, 반응 후 침전된 클로로 아파타이트 등 침전물에 소량 포함되어 있는 리튬 이온을 회수하여 반응물로 재사용함으로써, 리튬의 손실을 방지할 수 있다.
- [0112] 한편, 상기 수세 여액은, 상기 용매 및 인산 리튬을 포함하는 슬러리 내 인산 리튬과 염화 칼슘이 반응하여, 난용성 인산 화합물인 클로로 아파타이트(Chloroapatite) 침전물 및 염화 리튬 수용액을 수득하는 단계;에서 수득된 염화 리튬 수용액에 투입할 수도 있다.
- [0113] 이에, 클로로 아파타이트 등 침전물에 소량 포함되어 있는 리튬 이온을 회수하여, 후속 단계인 탄산 리튬 제조시의 원료로 사용하여, 리튬의 손실을 방지할 수 있다.
- [0115] **[염화 리튬 수용액 내 미반응 칼슘 이온을 제거]**
- [0116] 도 1에 도시하지는 않았지만, 상기 염화 리튬 수용액의 제조 방법에 따라 제조된 염화 리튬 수용액을 탄산 리튬 제조에 사용하기 전에, 수득된 염화 리튬 수용액 내 잔류하는 미반응 칼슘 이온을 제거하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0117] 탄산 리튬 석출 이전에, 칼슘 이온을 제거하는 것은 탄산칼슘이 탄산 리튬에 혼입되지 않게 하기 위함이다. 구체적으로, 염화 리튬 수용액 내 잔존하는 미반응 칼슘 이온은, 상기 염화 리튬 수용액에 이산화탄소(CO₂)를 공급하여, 칼슘 이온을 탄산칼슘(CaCO₃) 형태로 침전시키는 방식, 또는 상기 염화 리튬 수용액에 탄산염을 공급하여, 칼슘 이온을 탄산칼슘(CaCO₃) 형태로 침전시키는 방식을 통해 수행될 수 있다. 다만, 이에 한정하는 것은 아니다. 탄산칼슘은 탄산 리튬에 비해 물에 대한 용해도가 매우 낮기 때문에 우선적으로 칼슘을 탄산염 형태로 제거할 수 있다.
- [0118] 염화 리튬 수용액을 탄산 리튬 제조에 사용하기 전에, 용액의 pH를 13.5 이상으로 올려 수산화 칼슘의 형태로 침전시킬 수 있다. pH가 상승하면 수산화 칼슘의 용해도가 낮아지므로 침전된다.
- [0119] 염화 리튬 수용액을 탄산 리튬 제조에 사용하기 전에, 용액에 황산염을 부가하여 황산 칼슘 형태로 침전시킬 수 있다.
- [0120] 상기 수용액중의 칼슘을 탄산칼슘, 수산화칼슘, 황산칼슘 형태로 침전시키는 공정은 인산 리튬과 염화 칼슘을 포함하는 슬러리를 반응시켜 난용성 인산 화합물인 클로로 아파타이트(Chloroapatite) 침전물과 염화 리튬 수용액, 그리고 미반응 인산 리튬과 미 반응 염화 칼슘이 혼재하는 슬러리, 즉 제 1 반응액을 대상으로 이루어질 수 있고, 또 제 1 여과액을 대상으로 이루어질 수 있다. 제 1 여과액을 대상으로 칼슘의 침전이 이루어지는 경우에는 별도의 제1a이 여과 단계를 거쳐 별도로 제거된다.
- [0121] 이렇게, 탄산 리튬을 제조하기 전에 미반응 칼슘 이온을 제거함으로써, 이후에 탄산나트륨을 투입하여 탄산 리튬을 석출시킬 때, 탄산칼슘이 불순물로 혼입되지 않게 하는 효과를 얻을 수 있다.
- [0123] **[탄산 리튬의 제조 방법]**
- [0124] 본 발명의 다른 일 구현예는, 염화 리튬 수용액을 준비하는 단계; 및 상기 염화 리튬 수용액에 탄산 나트륨을

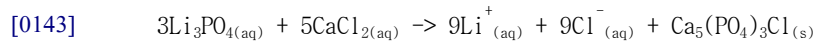
투입하여, 탄산 리튬 및 여액을 수득하는 단계;를 포함하는 것인, 탄산 리튬의 제조 방법을 제공한다. 여기서, 상기 염화 리튬 수용액 내 리튬 이온의 농도는 10,000ppm 이상인 것일 수 있다.

- [0125] 리튬 이온의 농도가 10,000ppm 이상인 고농도의 염화 리튬 수용액으로부터, 염화 리튬과 탄산 나트륨의 반응을 통해 탄산 리튬을 석출시킬 수 있다. 이에, 염화 리튬 수용액을 추가적으로 농축시켜 고농도화시킬 필요가 없어, 경제적으로 탄산 리튬을 제조할 수 있다.
- [0126] 상기 탄산나트륨의 원료로 소다회(soda ash)를 사용할 수 있다. 소다회는 약 98% 이상이 탄산나트륨으로 이루어진 물질로, 탄산나트륨의 원료로 사용될 수 있다. 다만, 탄산나트륨의 원료로 사용 가능한 다른 물질의 사용이 가능함은 물론이며, 이에 한정하는 것은 아니다.
- [0127] 고체 상태의 탄산원료를 이용하여 리튬 양이온과의 반응을 통해 탄산 리튬을 석출시킴으로써, 종래 CO₂ 가스를 사용하는 탄산 리튬의 제조방법과 비교하여, 고압용기의 사용이 불필요하게 된다. 이에, 설비가 보다 콤팩트(compact)해 질 수 있다. 이에, 공정 비용이 획기적을 절감될 수 있다. 또한, 상기 염화 리튬 수용액 제조 방법에서와 같이 추가적인 탄산 리튬 제조 단계에서도 산 또는 염기 등의 시료를 사용하지 않기 때문에 설비의 부식을 최소화하고, 환경오염을 방지할 수 있다.
- [0128] 상기 탄산 나트륨은, 상기 염화 리튬 수용액 내 리튬 이온과, 투입되는 탄산나트륨의 나트륨 이온의 몰 비(리튬 이온 : 나트륨 이온)가 1:0.8 내지 1:1.2가 되는 양으로 투입되는 것일 수 있다. 탄산 나트륨의 투입량이 너무 적은 경우 탄산 리튬이 충분히 석출되지 않아 리튬의 회수율이 감소할 수 있고, 너무 많은 경우 탄산 리튬의 석출량은 증가하지만 탄산나트륨의 약품 비용이 증가하는 문제가 발생할 수 있다. 보다 구체적으로는 1:0.9 내지 1:1.1이 되는 양으로 투입되는 것일 수 있다.
- [0129] 또한, 상기 염화 리튬 수용액에 탄산 나트륨을 투입하여, 탄산 리튬 및 여액을 수득하는 단계의 반응 온도는, 20℃ 이상 및 100℃ 이하인 것일 수 있다. 염화 리튬 수용액에 탄산나트륨을 첨가하면 탄산 리튬이 석출되면서 발열반응을 일으켜 용액의 온도가 상승하기 때문에 반응온도는 20 ℃ 이상 및 100 ℃ 이하가 된다. 반응 온도가 너무 낮은 경우 탄산 리튬의 용해도가 증가하여 리튬의 회수율이 감소하며, 반응 온도가 너무 높으면 탄산 리튬의 용해도가 감소하여 리튬의 회수율은 증가하기는 하나, 온도 상승에 필요한 에너지 비용의 증가와 여과장치의 유지보수가 어려워질 수 있다.
- [0131] 상기 염화 리튬 수용액에 탄산 나트륨을 투입하여, 탄산 리튬 및 여액을 수득하는 단계;에서, 수득된 탄산 리튬을 수세 후, 수세 여액 내 잔류 리튬을 회수하기 위해, 상기 수세 여액을, 상기 염화 리튬 수용액을 준비하는 단계;의 상기 염화 리튬 수용액으로 투입하는 것일 수 있다.
- [0132] 구체적으로, 우선, 상기 염화 리튬 수용액에 탄산 나트륨을 투입하여, 탄산 리튬 및 여액을 수득하는 단계에서, 상기 염화 리튬 수용액 내 염화 리튬과 탄산 나트륨이 반응한 결과로 얻어진 탄산 리튬이 석출되며, 나머지 수용성 물질들이 물 내에 용해되어 있는 수용액이 수득된다. 이에, 이들을 여과하여, 탄산 리튬과 여액으로 분리하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0133] 이 때, 상기 여과시의 온도는 5℃ 이상 및 95℃ 이하인 것일 수 있다. 온도 범위를 이와 같이 한정하는 것은 온도가 5℃보다 낮으면 슬러리의 점도가 높아져 여과가 순탄하지 않으며, 온도가 95 ℃보다 높으면 에너지 투입비용의 상승과 여과설비의 운영에 어려움이 있기 때문이다.
- [0134] 또한, 여과된 탄산 리튬을 포함하는 필터 케이크 내에는 수용액 상태의 염화나트륨 등의 불순물이 존재할 수 있다. 이에, 이를 제거하기 위해 용매로서 물을 첨가하여 세척한 후, 다시 여과하는 고액분리 단계를 거쳐 불순물이 제거된 탄산 리튬을 수득할 수 있다. 세척 및 고액 분리는 적어도 1회 이상 수행될 수 있으며, 불순물의 함량이 원하는 수준으로 낮아질 때까지 반복적으로 수행될 수 있다.
- [0135] 아울러, 상기 수득된 여액들에는 리튬 이온이 용해되어 있으며, 이를 상기 염화 리튬 수용액을 준비하는 단계에 투입하여, 반응물로 재활용함으로써 리튬의 손실을 방지할 수 있다.
- [0136] 또는, 상기 수득된 여액들에는 리튬 이온이 용해되어 있으므로, 이들에 인산이온을 함유하는 염이나 인산을 첨가함으로써 인산 리튬으로 회수할 수 있다. 이렇게 회수된 인산 리튬 함유 용액은 재차 여과와 세척을 거쳐 불순물을 제거한 뒤, 인산 리튬 원료로 재활용될 수 있다.
- [0138] 이하 본 발명의 바람직한 실시예 및 비교예를 기재한다. 그러나 하기 실시예는 본 발명의 바람직한 일 실시예일 뿐 본 발명이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0140] 실시예

[0141] 리튬의 초기 총량은 2 kg이 되도록, 인산 리튬과 염화 칼슘을 다음의 반응식 1에 따른 당량비로 준비하였다.

[0142] [반응식 1]



[0144] 이렇게 준비된 인산 리튬은 11.12kg, 염화 칼슘은 17.77 kg이었으며(염화 칼슘의 양은, 몰수 기준으로 인산 리튬의 1.667배), 이들을 물 100L에 투입하여, 혼합 슬러리를 제조하였다.

[0145] 이후, 혼합된 슬러리를 100 °C, 반응이 내 압력 1.03125 bar 에서 4 시간 교반하면서 반응시켰다. 이 때 Li_3PO_4 가 CaCl_2 가 반응하여 염화 리튬으로 변환된 반응율은 95.3%였으며, 4.7%는 미반응하여 고체로 남아 있었다. 반응시 pH는 중성범위(pH 7-9, 약 8.5)였다.

[0146] 반응 후, 슬러리를 65 °C 온도에서 필터 프레스(filter press)로 여과하여 제1 여과액을 얻고, 필터 케이크(filter cake)에는 물을 21.34 리터 투입하여 교반 혼합시킨 후 1회 여과하여 여과액을 얻었으며, 여과액을 상기 제1 여과액에 혼합하였다. 이렇게 얻어진 최종 제1 여과액 내 리튬 이온의 농도는 16,253 ppm으로 측정되었다.

[0147] 이후, 상기 제1 여과액에 온도를 65 °C로 하여 탄산나트륨(Na_2CO_3) 14.40kg을 투입하여 탄산 리튬을 석출시켰다. 이 때, 투입한 탄산나트륨의 양은, 상기 제1 여과액 내 리튬이온과 투입되는 탄산나트륨의 나트륨 이온의 몰비(리튬이온 : 나트륨이온)이 1:1에 해당하는 양이다. 이후, 70°C 에서 필터 프레스(filter pressing)하여 고체 상태의 탄산 리튬과 제2 여과액으로 분리하였다.

[0148] 이후, 분리된 탄산 리튬은 물 31.68 리터로 세척(washing), 및 재차 필터 프레스(filter pressing) 하는 작업을 2회 실시하였으며, 이를 건조하여 탄산 리튬 8.52 kg을 제품으로 얻었다.

[0149] 제품 속에 있는 리튬의 양은 1.6 kg으로서 최초 투입량을 2.0 kg에서 80%의 수율에 해당되는 매우 높은 값이었다.

[0150] 한편, 제2 여과액과 상기 탄산 리튬의 세척(washing)액을 모은 뒤, 여기에 인산나트륨 2.24kg을 투입하여 0.28 kg의 인산 리튬을 회수하였으며, 이것은 처음 투입량 11.12kg의 2.5%에 해당되는 양이었다.

[0152] 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

