

명세서

발명의 명칭: 리튬 추출 방법

기술분야

- [1] 리튬 추출 방법에 관한 것이다.
- [2]

배경기술

- [3] 최근 리튬 2차전지는 휴대폰, 노트북 등의 IT 기기의 전원으로도 다양하게 활용되고 있을 뿐 아니라 전기 자동차의 동력원으로도 주목 받고 있고 가까운 미래에는 전기 자동차 및 신재생에너지 전기저장시스템(Electricity Storage System)이 크게 활성화되어 그 수요가 급증할 것으로 예상되고 있다.
- [4] 전기자동차 및 전기저장시스템의 중요부품인 양극재, 음극재, 전해질의 원료로서 사용되고 리튬은 주로 탄산리튬(Li_2CO_3) 형태로 사용된다. 따라서, 수요가 크게 증가할 것으로 예상되는 전기자동차 및 전기저장시스템을 값 싸게 제조하여 시장에 원활하게 공급하기 위하여 탄산 리튬을 경제적으로 제조할 수 있는 기술의 개발이 필요하다.
- [5] 탄산 리튬은 일반적으로 리튬을 0.2 내지 1.5g/L 정도 함유하고 있는 천연의 염수(Brine)를 자연증발 시켜 리튬을 60g/L 정도의 고농도로 농축시킨 후 탄산염을 투입하여 탄산 리튬(Li_2CO_3)의 형태로 석출시켜 생산된다. 그러나, 탄산 리튬의 높은 용해도(13g/L) 때문에 리튬을 60g/L 정도로 농축시키기 위하여 1년 이상 장시간에 걸쳐 염수를 증발, 농축 시켜야 하고 증발, 농축과정에서 다량의 리튬이 석출되어 손실된다.
- [6] 이러한 문제점을 개선하기 위하여 자연증발공정을 최소화할 수 있는 인산 리튬(Li_3PO_4) 추출법이 개발되었다(대한민국 등록특허 10-1363342). 인산 리튬 추출법을 활용하여 리튬을 인산 리튬 형태로 추출할 시, 인산 리튬의 낮은 용해도 (0.39g/L) 특성으로 장기간에 걸친 염수의 증발, 농축과정을 제거하거나 크게 단축시킬 수 있을 뿐 아니라 증발농축과정에서 발생하는 리튬을 손실을 억제하여 높은 회수율로 리튬을 추출할 수 있다. 그러나, 상술한 것과 같이 인산 리튬을 리튬2차전지의 원료로 사용하기 위하여 탄산 리튬으로 변환하여야 한다.
- [7] 최근, 고온 (90°C 이상)의 인산 리튬-물 현탁액(slurry)에 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 를 혼합하여 리튬농도 5g/L 이하의 저농도 수산화 리튬용액을 만들고 이를 증발 농축하여 리튬농도 30g/L 이상의 고농도 수산화 리튬용액으로 만든 후 이산화탄소(CO_2) 가스를 투입, 탄산 리튬을 제조하는 기술이 개발되었다.
- [8] 그러나, 이러한 방법으로 인산 리튬을 탄산 리튬으로 변환시킬 시, 인산 리튬 현탁액을 고온으로 가열한 후 장시간 반응시켜야 하고 저농도 수산화 리튬 용액을 증발 농축 시켜야 하므로 에너지 비용이 증가하는 문제가 있다.
(대한민국 등록특허 10-1405486)

- [9] 또한, 인산리튬을 산에 용해시켜 리튬농도가 0.05g/L 내지 0.16g/L인 리튬 용액을 제조한 후, 이온교환수지를 이용하여 2가 이온 알칼리 토금속 및 인을 제거하고 바이폴라 전기투석을 이용하여 얻어진 리튬농도가 3.5g/L 내지 4.5g/L인 수산화리튬 수용액을 이산화탄소 가스와 반응시켜 탄산 리튬을 제조하는 방법이 개발되었다.
- [10] 그러나, 이 방법으로 탄산 리튬을 제조 시, 리튬 용액의 리튬 농도가 너무 낮아 리튬회수율이 낮고 고가의 대형 전기분해설비가 필요할 뿐 아니라 다량의 전기를 사용함에 따라 제조비용이 크게 증가하는 문제점이 있다. (대한민국 등록특허 10-1888181)
- [11] 한편, 인산 리튬-금속화합물 (철, 구리, 납, 아연, 망간, 칼슘, 세륨, 이트륨, 또는 란타 화합물 중 하나) 혼합현탁액에 산을 투입하여 용해시킨 후 수산화알칼리를 투입하여 pH를 1내지 10으로 조절함으로써 금속 및 인이 제거된 고농도 리튬 용액을 제조하고 이에 탄산염을 첨가하여 탄산 리튬을 제조하는 방법이 개발되었다. 그러나, 이러한 방법을 사용하면 인산 리튬과 금속화합물 모두를 용해시키기 위해 산 사용량이 증가한다. 또한, 인산 리튬이 용해된 산성용액 중에 존재하는 금속이온이 석출되도록 유도하기 위해 알칼리를 투입 시, 반응용액의 pH를 1~10으로 한정함에 따라 중금속 이온이 완전히 제거되지 않을 수 있으며 인산 리튬-금속화합물 혼합물을 용해시킨 후 알칼리 투입에 의해 pH를 조절함으로써 공정이 복잡해지고 원부원료 사용량이 증가되어 경제성이 저하되는 문제점이 있다. (일본 등록특허 JP5632169B2 & JP5528153B2)
- [12] 상술한 것과 같이 현재까지 개발된 인산리튬을 이용한 탄산리튬 제조 방법을 사용할 시, 낮은 리튬 회수율, 높은 에너지 비용과 설비투자비, 과다한 원부원료 비용 및 공정의 복잡성 등으로 경제성이 저하되는 문제가 있다. 따라서, 인산리튬을 이용하여 탄산리튬을 경제적으로 생산할 수 있는 기술의 개발이 절실히 요구된다.

[13]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [14] 이에, 본 발명에서는 높은 리튬 회수율을 가지는 리튬의 추출 방법을 제공하고자 한다.
- [15] 또한, 상기 방법은, 에너지 사용량, 원부원료 비용 및 설비투자비용이 적을 뿐 아니라 공정이 단순하여 인산 리튬으로부터 리튬 화합물을 경제적으로 생산할 수 있다.

[16]

과제 해결 수단

- [17] 본 발명의 일 구현예에서는, 불순물을 포함하는 인산 리튬을 준비하는 단계;

상기 인산 리튬 및 불순물을 산(acid)에 용해시키는 단계; 상기 인산 리튬 및 불순물이 산에 용해된 용해액에, 첨가제를 투입하여 리튬 함유 용액을 수득하는 단계;를 포함하고, 상기 첨가제는 인산 음이온 및 불순물을 동시에 석출시키는 물질이고, 상기 첨가제로 인해 수득된 리튬 함유 용액은 염기성인 것인 리튬 추출 방법을 제공한다.

- [18] 상기 불순물은 알칼리 토금속을 포함할 수 있다.
- [19] 상기 알칼리 토금속은, 베릴륨(Be), 마그네슘(Mg), 칼슘(Ca), 스트론튬(Sr), 바륨(Ba), 라듐(Ra) 또는 이들의 조합일 수 있다.
- [20] 상기 인산 리튬 및 불순물이 산에 용해된 용해액 내 리튬 농도는, 10 내지 35 g/L일 수 있다.
- [21] 상기 인산 리튬 및 불순물을 산(acid)에 용해시키는 단계;에서, 산은 염산, 차아염소산, 질산, 초산 또는 이들의 조합일 수 있다.
- [22] 상기 인산 리튬 및 불순물이 산에 용해된 용해액의 pH는 -0.1 내지 4.5일 수 있다.
- [23] 상기 첨가제는 산화물(oxide) 또는 수산화물(hydroxide)일 수 있다.
- [24] 상기 첨가제는 베릴륨, 마그네슘, 칼슘, 스트론튬, 바륨, 라듐 또는 이들의 조합의 양이온의 산화물 또는 수산화물일 수 있다.
- [25] 보다 구체적으로, 상기 첨가제는 수산화 칼슘 ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), 수산화 마그네슘 ($\text{Mg}(\text{OH})_2$), 또는 이들의 조합일 수 있다.
- [26] 이로부터 인산 음이온 및 불순물이 난용성 침전물로 석출될 수 있다.
- [27] 상기 난용성 침전물은 하이드록시아파타이트(Hydroxylapatite, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$), 브루쉬트(Brushite, $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), 비정질 칼슘-인 화합물, 수산화칼슘, 뉴베리아이트(Newberyite, $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), 마그네슘 포스페이트 (Magnesium phosphate, $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$) 비정질 마그네슘-인 화합물 및 수산화마그네슘 또는 이들의 혼합물일 수 있다.
- [28] 상기 인산 리튬 및 불순물이 산에 용해된 용해액에, 첨가제를 투입하여 리튬 함유 용액을 수득하는 단계;에서, 수득된 리튬 함유 용액의 pH는 9 이상일 수 있다.
- [29] 상기 인산 리튬 및 불순물이 산에 용해된 용해액에, 첨가제를 투입하여 리튬 함유 용액을 수득하는 단계;에서, 수득된 리튬 함유 용액의 pH는 11 이상일 수 있다.
- [30] 상기 수득된 리튬 함유 용액에 탄산 공급 물질을 투입하여 탄산 리튬을 수득할 수 있다.
- [31] 상기 탄산 공급 물질은, 탄산나트륨(Na_2CO_3), 탄산칼륨(K_2CO_3), 탄산암모늄($(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$), 중탄산나트륨(NaHCO_3), 중탄산칼륨(KHCO_3) 또는 이들의 조합일 수 있다.
- [32] 상기 수득된 탄산 리튬을 세척 및 건조하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [33]

발명의 효과

- [34] 본 발명의 일 구현예에서는, 불순물 (보다 구체적으로, 알칼리 토금속)이 포함된 인산 리튬으로부터 리튬을 추출하는 방법을 제공하여, 높은 리튬 회수율과 낮은 원부원료, 에너지 및 설비 비용으로 리튬 화합물 (예를 들어, 탄산리튬)을 경제적으로 제조할 수 있다.

[35]

도면의 간단한 설명

- [36] 도 1과 표 1은 리튬 농도 10g/L의 고농도 리튬용액을 제조하기 위하여 마그네슘 함유 인산리튬 10g과 산성도가 다른 염산수용액들 0.1L를 각각 상온에서 혼합하고 60분 동안 교반한 후 여과하여 얻어진 반응여액의 pH와 리튬 농도를 나타낸다.
- [37] 표 2는 마그네슘이 함유된 인산리튬 10g을 상온의 염산수용액 0.1L에 투입하여 pH 4.33인 마그네슘 함유 인산리튬 용해액을 제조하고 수산화 칼슘을 각각 2.3g 내지 23.8g을 투입한 후 2시간 동안 교반, 여과하여 얻어진 반응여액의 화학성분 함량 및 pH를 나타낸다.
- [38] 도 2는 마그네슘이 함유된 인산리튬 10g을 상온의 염산수용액 0.1L에 투입하여 pH 4.33인 마그네슘 함유 인산리튬 용해액을 제조하고 수산화 칼슘을 각각 2.3g 내지 23.8g을 투입한 후 2시간 동안 교반, 여과, 세척 및 건조하여 얻어진 석출물의 X선 회절패턴을 나타낸다.
- [39] 도 3은 마그네슘 및 인이 제거된 상온의 인산리튬 용해액 0.1L에 Na_2CO_3 6.478g을 투입한 후 2시간 동안 교반, 여과, 세척 및 건조하여 얻어진 석출물의 X선 회절패턴을 나타낸다.

[40]

발명의 실시를 위한 형태

- [41] 이하, 첨부한 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.
- [42] 본 발명을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 동일 또는 유사한 구성요소에 대해서는 동일한 참조 부호를 붙이도록 한다.
- [43] 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.
- [44]
- [45] 본 발명의 일 구현예에서는, 불순물을 포함하는 인산 리튬을 준비하는 단계; 상기 인산 리튬 및 불순물을 산(acid)에 용해시키는 단계; 상기 인산 리튬 및

불순물이 산에 용해된 용해액에, 첨가제를 투입하여 리튬 함유 용액을 수득하는 단계;를 포함하고, 상기 첨가제는 인산 음이온 및 불순물을 동시에 석출시키는 물질이고, 상기 첨가제로 인해 수득된 리튬 함유 용액은 염기성인 것인 리튬 추출 방법을 제공한다.

- [46] 본 발명의 일 구현예는 상기 산성용액의 일 예인 염산 수용액을 이용하여 불순물(예를 들어, 알칼리 토금속)이 포함된 인산 리튬을 상온에서 용해하여 고농도 인산 리튬 용해액을 얻고; 상기 첨가제의 일 예인 수산화 칼슘을 상온에서 투입하여 불순물 및 인을 제거하는 방법을 예로 들어 구체적으로 설명하도록 한다.
- [47] 이후 단계에서, 수득된 리튬 함유 용액에 탄산염의 일예인 탄산 나트륨을 상온에서 투입하여 탄산 리튬을 얻고; 이를 수돗물로 세척하고 고온(예를 들어, 105°C)에서 건조하여 탄산 리튬을 경제적으로 제조하는 방법을 설명하도록 한다.
- [48] 상기 본 발명의 일 구현예에 따른 염산 수용액에 의한 불순물(알칼리 토금속의 일종인 마그네슘) 함유 인산 리튬의 용해는 하기 반응식 1에 의해 진행될 수 있다.
- [49] [반응식 1]
- [50] $(\text{Mg}, \text{Li})\text{PO}_4 + 2\text{HCl} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Li}^+ + \text{Mg}^{2+} + \text{H}_2\text{PO}_4^- + 2\text{Cl}^- + 3\text{H}_2\text{O}$
- [51] 즉, 상기 마그네슘 함유 인산 리튬은 상온에서 염산에 용해되어 Li^+ , Mg^{2+} , H_2PO_4^- , Cl^- 이 함유된 인산 리튬 용해액으로 변환된다.
- [52] 상기 인산 리튬을 용해시키기 위한 산의 구체적인 예로는 염산, 차아염소산, 질산, 초산 또는 이들의 조합일 수 있다. 황산은 칼슘 등의 알칼리 토금속과 반응하여 침전을 생성시켜 산성 슬러지를 발생시킬 수 있고 인산에 함유된 인은 최종적으로 제거되어야 하는 물질이므로 제거비용을 감소시키기 위하여 사용하지 않는 것이 바람직하다. 다만, 다양한 불순물의 조합에 의해 황산이 선택적으로 일부 사용될 수도 있다.
- [53] 상기 탄산 리튬의 용해도는 13g/L로 리튬 농도로 환산하면 2.5g/L이다. 따라서, 인산 리튬 용해액으로부터 탄산 리튬을 석출시켜 제조할 시, 75% 이상의 높은 리튬 회수율을 얻기 위해서 인산 리튬 용해액의 리튬 농도는 10g/L 이상이어야 한다.
- [54] 따라서, 본 발명에서는 인산리튬 용해액의 리튬 농도를 10g/L 이상으로 한정한다. 한편, 인산리튬 용해액의 리튬농도가 30g/L이면 리튬 회수율이 91.7%로 더욱 바람직하다.
- [55] 하기 실시예에 나타난 것과 같이, 리튬농도 10g/L 이상의 인산리튬 용해액을 얻기 위하여 인산리튬과 산 수용액을 혼합하여 얻어진 반응용액의 pH가 4.5 이하이어야 한다. 이에 대해서는 후술하는 실시예에서 보다 자세히 설명 하도록 한다.
- [56] 상기 본 발명의 일 구현예에 따른 알칼리 토금속 및 인의 제거는 하기 반응식 2

또는 반응식 3에 의해 진행될 수 있다.

[57]

[58] [반응식 2]

[59] $\text{Li}^+ + \text{Mg}^{2+} + \text{H}_2\text{PO}_4^- + 2\text{Cl}^- + 3\text{H}_2\text{O} + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Li}^+ + \text{H}^+ + 2\text{Cl}^- + \text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$

[60] [반응식 3]

[61] $3\text{Li}^+ + 3\text{Mg}^{2+} + 3\text{H}_2\text{PO}_4^- + 6\text{Cl}^- + 9\text{H}_2\text{O} + 5\text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow 3\text{Li}^+ + \text{Cl}^- + 2\text{OH}^- + 3\text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3 \cdot \text{OH} + 10\text{H}_2\text{O} + 5\text{HCl}(\text{g})$

[62]

[63] 상기 알칼리 토금속 및 인 제거를 위한 첨가제는 상온에서 인과 반응하여 난용성 화합물을 생성시킴과 동시에 알칼리 토금속과 난용성 화합물을 생성하는 수산화이온 (OH^-)을 발생시키는 물질 일 수 있다. 이로 인해 인과 불순물인 알칼리 토금속을 동시에 석출시킬 수 있다.

[64] 보다 구체적으로 상기 첨가제는 알칼리 토금속 산화물 또는 수산화물일 수 있다.

[65] 구체적인 예로, 상기 첨가제의 양이온은 베릴륨, 마그네슘, 칼슘, 바륨, 라듐 또는 이들의 조합일 수 있으며, 첨가제는 이들의 산화물이나 수산화물일 수 있다.

[66] 예를 들어, 상기 첨가제는 수산화 칼슘, 수산화 마그네슘, 또는 이들의 조합일 수 있다. 또 다른 예로 산화 칼슘이나 산화 마그네슘도 가능하다.

[67] 예를 들어 탄산칼슘(CaCO_3)나 탄산마그네슘(MgCO_3)을 가열하여 산화 칼슘이나 산화 마그네슘을 얻을 수 있다. 이로부터 얻어진 산화 칼슘이나 산화 마그네슘에 물을 첨가하는 경우 수산화 칼슘 및 수산화 마그네슘을 얻을 수 있다.

[68] 상기 불순물(예를 들어, 알칼리 토금속)이 포함된 인산 리튬 용해액으로부터 불순물(예를 들어, 알칼리 토금속) 및 인을 제거하기 위하여 첨가제의 일 예인 수산화 칼슘이 상온에서 투입될 수 있다.

[69] 상기 구체적인 예에서 마그네슘은 난용성 수산화 마그네슘으로 석출될 수 있으며, 인은 난용성 하이드록시아파타이트 (Hydroxylapatite, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3 \cdot \text{OH}$) 또는 브루쉬트(Brushite, $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 형태로 석출될 수 있다. 이들은 여과되어 인산 리튬 용해액으로부터 제거될 수 있다.

[70] 상기 첨가제의 투입량은 상기 인산 리튬 용해액에 존재하는 인을 완전히 제거하기 위하여 인 함량에 대해 1당량 이상일 수 있다. 상기 범위를 만족하는 경우 인을 완전히 제거할 수 있을 뿐 아니라 반응속도 측면에서도 유리할 수 있다.

[71] 상기 첨가제의 투입량은 상기 인산 리튬 용해액에 존재하는 알칼리 토금속 및 인이 석출되어 완전히 제거될 수 있도록 인산리튬 용해액의 pH를 9 이상 또는 바람직하게 11 이상으로 유지할 수 있는 투입량일 수 있다.

- [72] 상기 본 발명의 일 구현예에 따른 탄산 리튬의 제조는 하기 반응식 4에 의해 진행될 수 있다.
- [73] 상기 본 발명의 일 구현예에 따른 상기 알칼리 토금속 및 인이 제거된 상온의 리튬 함유 용액으로부터 탄산 리튬을 석출시키기 위하여 탄산 공급 물질의 일 예인 탄산나트륨이 투입될 수 있다.
- [74]
- [75] [반응식 4]
- [76] $6\text{Li}^+ + 2\text{Cl}^- + 4\text{OH}^- + 20\text{H}_2\text{O} + 3\text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow 3\text{Li}_2\text{CO}_3 + 6\text{Na}^+ + 2\text{Cl}^- + 4\text{OH}^- + 20\text{H}_2\text{O}$
- [77]
- [78] 즉, 상기 탄산 나트륨은 상온에서 리튬과 반응하여 탄산 리튬을 생성, 석출시킨다. 또한, 알칼리 토금속 및 인이 제거된 리튬 함유 용액을 1당량 이상 투입하면, 75% 이상의 높은 회수율로 탄산 리튬을 얻을 수 있다.
- [79] 상기 탄산염의 구체적인 예는 탄산나트륨, 탄산칼륨, 탄산암모늄 등이다.
- [80] 보다 구체적으로 상기 탄산염은 중탄산나트륨, 탄산나트륨, 중탄산칼륨, 중탄산나트륨, 탄산암모늄 또는 이들의 조합일 수 있다.
- [81] 상기 탄산 리튬 투입량은 상기 리튬 함유 용액의 리튬 함량에 대해 1당량 이상일 수 있다. 상기 범위를 만족하는 경우 반응속도 측면에서 유리할 수 있다.
- [82] 본 명세서에서 상온은 일정한 온도를 의미하는 것이 아니며, 외부적인 에너지의 부가 없는 상태의 온도를 의미한다. 따라서, 장소, 시간에 따라 상온은 변화될 수 있다.
- [83]
- [84] 이하 구체적인 실시예를 들어 본 발명을 설명하도록 한다. 다만, 하기 실시예에 본 발명의 청구범위가 한정되는 것은 아니다.
- [85]
- [86] [실시예 1]
- [87] 리튬 농도 10g/L의 고농도 리튬 용액을 제조하기 위하여 마그네슘 함유 인산 리튬 10g과 산성도가 다른 염산수용액 0.1L를 각각 상온에서 혼합한 후 60분 동안 교반 하였다.
- [88] 교반이 완료된 후 반응 용액들을 여과하여 pH와 리튬 농도를 측정하였고 그 결과를 도 1과 표 1에 나타내었다.
- [89] 도 1에 나타난 것과 같이 반응용액의 pH가 감소함에 따라 인산 리튬이 용해되어 리튬 농도가 점차적으로 증가하였다. 반응 여액 pH가 4.5 이하에 도달하면 리튬 농도 약 10g/L를 나타내었고 반응 여액의 pH를 4.5 이하로 감소시켜도 더 이상 리튬 농도가 증가하지 않는 것을 알 수 있었다.
- [90] 이로부터 반응 여액 pH 4.5 이하에서는 투입된 모든 인산 리튬이 용해된다는 것을 알 수 있다. 한편, 반응 여액의 pH가 -1.0 이하로 과도하게 낮을 시에도 인산 리튬을 모두 용해시킬 수는 있으나 염산의 사용량이 과도하게 증가되는 문제점이 있다.

[91]

[92] [표1]

반응여액 리튬농도 (g/L)	0.789	3.165	4.841	6.884	9.070	10.003	11.008
반응여액 pH	8.26	6.89	5.80	5.13	4.73	4.48	3.93
반응여액 리튬농도 (g/L)	9.997	9.667	9.829	9.769	9.669	-	-
반응여액 pH	3.10	1.72	1.03	-0.55	-1.0	-	-

[93]

[94] [실시예 2]

[95] 마그네슘이 함유된 인산 리튬 10g을 상온의 염산수용액 0.1L에 투입하여 1시간 동안 교반하여 pH 4.33인 마그네슘 함유 인산 리튬 용해액을 제조하였다.

[96] 상기 인산 리튬 용해액에 수산화 칼슘을 각각 2.3g 내지 23.8g을 투입하고 2시간 동안 교반한 후 석출물을 여과하였다.

[97] 하기 표 2에 나타난 것과 같이 반응 여액의 pH가 11 이상인 경우 인과 마그네슘이 완전히 제거되는 것을 알 수 있다. 수산화 칼슘을 다량으로 투입하여 반응용액의 pH를 14 이상으로 증가시켜도 인과 마그네슘을 완전히 제거할 수 있으나 원부원료 비용이 증가하고 미 반응 석출물 사이에 층간수가 존재하여 리튬 회수율을 감소시키므로 바람직하게는 알칼리 토금속 산화물 또는 수산화물을 투입한 인산리튬 용해액의 pH를 11 내지 14 이하로 제어할 수 있다.

[98] 한편, 반응 용액으로부터 여과된 석출물은 수돗물로 세척된 후 105°C에서 24시간 건조되었다. 반응용액 pH 11.35를 나타낸 석출물의 광물상을 X선 회절분석기를 이용하여 분석하였고 그 결과를 도 2에 나타내었다.

[99] 도 2에 나타난 것과 같이 마그네슘은 난용성 수산화 마그네슘 형태로 석출되었고 인은 대부분 난용성 하이드록실아파타이트로 석출되었으며 일부는 인산리튬으로 석출되어 마그네슘 함유 인산리튬 용해액으로부터 완전히 제거되었다.

[100]

[101] [표2]

구 분			Li	P	Mg	반응용액pH
반응여액 화학성분 함량(mg/L)	마그네슘 함유 인산리튬 용해액		10,198	16,751	2,394	4.33
	Ca(OH) ₂ 투 입량(g)	2.31	8,160	959	653	5.40
		3	8.132	429	380	7.50
		3.79	7.691	7	309	9.41
		5.05	8.230	3	19	9.81
		5.4	8.199	1	13	10.34
		5.68	8.017	0	0	11.35
		5.92	8.015	0	0	11.75
		23.8	9.498	0	0	12.23

[102]

[103] [실시예 3]

[104] 마그네슘 및 인이 제거된 상온의 리튬 함유 용액 1L에 Na₂CO₃ 64.78g을 투입한 후 2시간 동안 교반하여 반응시키고 석출물을 여과하였다.

[105] 반응용액으로부터 여과된 석출물은 수돗물로 세척된 후 105°C에서 24시간 건조되었고 X선 회절분석기를 이용하여 광물상 분석이 진행되었다. 분석결과는 도 3에 나타내었다. 도 3에 나타난 것과 같이 석출물은 탄산리튬 단일상으로 관찰됨에 따라 탄산리튬이 잘 합성된 것을 알 수 있다.

[106]

[107] 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.

[108]

[109]