



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2011년07월13일
(11) 등록번호 10-1047984
(24) 등록일자 2011년07월04일

(51) Int. Cl.
C01D 15/08 (2006.01) C01D 7/26 (2006.01)
H01M 4/58 (2010.01)
(21) 출원번호 10-2010-0114451
(22) 출원일자 2010년11월17일
심사청구일자 2010년11월17일
(56) 선행기술조사문헌
JP03883491 B2
US05993759 A1

(73) 특허권자
한국지질자원연구원
대전 유성구 가정동 30번지
(72) 발명자
정경우
대전광역시 서구 탄방동 779 위즈아파트 1202호
이진영
대전광역시 유성구 반석동 반석마을 7058동 1802호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인 대아

전체 청구항 수 : 총 7 항

심사관 : 이진홍

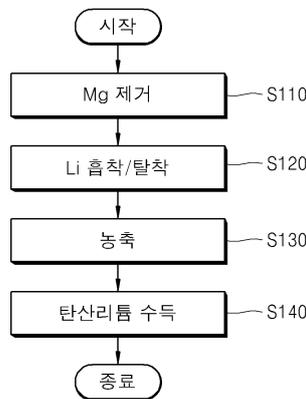
(54) 염수에서의 고순도 탄산리튬 제조 방법

(57) 요약

염수로부터 고순도의 탄산리튬을 제조할 수 있는 방법에 대하여 개시한다.

본 발명에 따른 염수에서의 탄산리튬 제조 방법은 염수(brine)에서 마그네슘 이온(Mg^{2+})을 제거하는 마그네슘 제거 단계; 상기 마그네슘 이온(Mg^{2+})이 제거된 염수에 흡착제를 투입하여 리튬 이온(Li^+)을 흡착시킨 후, 상기 리튬 이온(Li^+)이 흡착된 흡착제를 강산 용액에 투입하여 리튬 이온(Li^+)을 탈착하는 리튬 흡착/탈착 단계; 상기 리튬 이온(Li^+)이 탈착된 강산 용액을 농축하는 농축 단계; 및 상기 농축 용액에 포함된 리튬 이온(Li^+)을 탄산 전구체와 화학반응시켜 탄산리튬(Li_2CO_3)을 수득하는 탄산리튬 수득 단계;를 포함하는 것을 특징으로 한다.

대표도 - 도1



(72) 발명자
김준수
대전광역시 유성구 어은동 한빛아파트 111동 903호
윤호성
서울특별시 서초구 서초4동 래미안 서초스위트
102동 2105호
김철주
대전광역시 서구 둔산2동 은초롱아파트 1001호

정강섭
대전광역시 서구 둔산동 가람아파트 13동 701호
김병규
대전광역시 유성구 관평동 대덕테크노밸리 1011동
1601호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	GP2010-022
부처명	지식경제부
연구관리전문기관	산업기술연구회
연구사업명	기본사업
연구과제명	홍천 희토류 광화대 복합금속광으로부터 유가금속 회수기술 개발
기여율	1/1
주관기관	한국지질자원연구원
연구기간	2010.01.01 ~ 2011.12.31

특허청구의 범위

청구항 1

NaOH, KOH 및 CaO 중 선택되는 물질을 이용하여, 염수(brine)에 포함되는 마그네슘 이온(Mg^{2+})을 마그네슘 수산화물(Magnesium hydroxide) 석출물로 침전시켜 상기 염수에서 상기 마그네슘 이온(Mg^{2+})을 제거하는 마그네슘 제거 단계;

상기 마그네슘 이온(Mg^{2+})이 제거된 염수에 흡착제를 투입하여 리튬 이온(Li^+)을 흡착시킨 후, 상기 리튬 이온(Li^+)이 흡착된 흡착제를 강산 용액에 투입하여 리튬 이온(Li^+)을 탈착하는 리튬 흡착/탈착 단계;

리튬 이온(Li^+)의 농도가 4중량% 이상이 되도록, 태양에너지를 이용하여 상기 리튬 이온(Li^+)이 탈착된 강산 용액을 농축하는 농축 단계; 및

상기 농축 용액에 포함된 리튬 이온(Li^+)을 탄산 전구체로서 이산화탄소와 화학반응시켜 탄산리튬(Li_2CO_3)을 수득하는 탄산리튬 수득 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 염수에서의 탄산리튬 제조 방법.

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 리튬 이온(Li^+)의 흡착은

망간 산화물 또는 알루미늄 산화물을 이용하는 것을 특징으로 하는 염수에서의 탄산리튬 제조 방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 강산은

염산, 황산 및 질산 중에서 선택되는 것을 특징으로 하는 염수에서의 탄산리튬 제조 방법.

청구항 7

삭제

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 농축 단계는

리튬 이온(Li^+)의 농도가 6 ± 0.5 중량%가 되도록 상기 리튬 이온(Li^+)이 탈착된 강산 용액을 농축하는 것을 특징으로 하는 염수에서의 탄산리튬 제조 방법.

청구항 9

삭제

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 리튬 흡착/탈착 단계 또는 상기 농축 단계 이후에,

상기 강산 용액을 중화하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 탄산리튬 제조 방법.

청구항 11

삭제

청구항 12

제1항에 있어서,

상기 염수는

리튬, 마그네슘, 나트륨, 칼륨, 염소 및 보론을 이온의 형태로 함유하는 인공 염수인 것을 특징으로 하는 염수에서의 탄산리튬 제조 방법.

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

제1항, 제5항 내지 제6항, 제8항, 제10항, 제12항 중 어느 하나의 항에 기재된 방법으로 제조되어, 99±1중량%의 고순도를 갖는 탄산리튬.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 리튬이차전지(Li Secondary Battery) 등에 사용되는 탄산리튬(Li₂CO₃) 제조 방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는, 염수(brine)로부터 고순도의 탄산리튬을 제조할 수 있는 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 리튬이차전지의 수요가 증가함에 따라 양극재 등에 활용되는 탄산리튬(Li₂CO₃)의 수요도 꾸준히 증가되고 있다.

[0003] 이러한 탄산리튬은 다양한 방법으로 제조될 수 있으나, 최근에는 염수(brine)에 포함된 리튬으로부터 탄산리튬을 제조하고자 하는 많은 연구가 진행중이다.

[0004] 염수에는 리튬, 마그네슘, 나트륨, 염소 등 많은 성분들이 이온의 형태로 함유되어 있다.

[0005] 이러한, 염수로부터 탄산리튬을 제조하기 위하여, 종래에는 염수에 함유되어 있는 여러 성분들 중에서 리튬을 제외한 나머지 성분들을 분리하여 리튬 용액을 제조하고, 제조된 리튬 용액을 농축하는 과정을 포함하였다.

[0006] 그러나, 리튬을 제외한 나머지 성분들을 분리하여 리튬 용액을 제조하는 것은 복잡한 공정을 거치며, 공정 시간 또한 많이 소요되는 문제점이 있었다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명의 목적은 간단한 공정 및 짧은 시간으로도 염수(brine)로부터 99%급의 고순도의 탄산리튬(Li₂CO₃)을 제조할 수 있는 염수에서의 탄산리튬 제조 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0008] 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명의 실시예에 따른 염수에서의 탄산리튬 제조 방법은 염수(brine)에서 마그네슘 이온(Mg²⁺)을 제거하는 마그네슘 제거 단계; 상기 마그네슘 이온(Mg²⁺)이 제거된 염수에 흡착제를 투입하여 리튬 이온(Li⁺)을 흡착시킨 후, 상기 리튬 이온(Li⁺)이 흡착된 흡착제를 강산 용액에 투입하여 리튬 이온(Li⁺)을 탈착하는 리튬 흡착/탈착 단계; 상기 리튬 이온(Li⁺)이 탈착된 강산 용액을 농축하는 농축 단계; 및 상기 농축 용액에 포함된 리튬 이온(Li⁺)을 탄산 전구체와 화학반응시켜 탄산리튬(Li₂CO₃)을 수득하는 탄산리튬 수득 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0009] 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명의 다른 실시예에 따른 염수에서의 탄산리튬 제조 방법은 염수에서 마그네슘 이온(Mg²⁺)을 제거하는 마그네슘 제거 단계; 상기 마그네슘 이온(Mg²⁺)이 제거된 염수에 흡착제를 투입하여 리튬 이온(Li⁺)을 흡착시킨 후, 상기 리튬 이온(Li⁺)이 흡착된 흡착제를 강산 용액에 투입하여 리튬 이온(Li⁺)을 탈착하는 리튬 흡착/탈착 단계; 및 상기 강산 용액에 탈착된 리튬 이온(Li⁺)을 탄산 전구체와 화학반응시켜 탄산리튬

을 수득하는 탄산리튬 수득 단계;를 포함하는 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

- [0010] 본 발명에 따른 염수에서의 탄산리튬 제조 방법은 마그네슘 이온 제거 과정, 리튬 이온(Li⁺) 흡착/탈착 과정, 농축 과정 및 탄산리튬 수득 과정 등의 간단한 공정으로도 고순도의 탄산리튬을 제조할 수 있는 장점이 있다.
- [0011] 또한, 본 발명에 따른 염수에서의 탄산리튬 제조 방법은 마그네슘 외 불순물 제거 공정이 불필요하고, 이에 따라 공정 소요시간이 짧은 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

- [0012] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 염수에서의 탄산리튬 제조 방법을 개략적으로 나타내는 순서도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0013] 본 발명의 이점 및 특징, 그리고 그것들을 달성하는 방법은 상세하게 후술되어 있는 실시예들 및 도면을 참조하면 명확해질 것이다.
- [0014] 그러나, 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 수 있으며, 단지 본 실시예들은 본 발명의 개시가 완전하도록 하며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이며, 본 발명은 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다.
- [0015] 이하에서는, 본 발명에 따른 염수에서의 고순도 탄산리튬 제조 방법에 대하여 상세히 설명한다.
- [0016] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 염수에서의 탄산리튬 제조 방법을 개략적으로 나타내는 순서도이다.
- [0017] 도 1을 참조하면, 도시된 염수에서의 탄산리튬 제조 방법은 마그네슘 제거 단계(S110), 리튬 흡착/탈착 단계(S120), 농축 단계(S130) 및 탄산리튬 수득 단계(S140)를 포함한다.

[0018] 마그네슘 제거

- [0019] 마그네슘 제거 단계(S110)에서는 염수(brine)에서 마그네슘 이온(Mg²⁺)을 제거한다.
- [0020] 마그네슘 이온(Mg²⁺)은 리튬 이온(Li⁺)에 비하여 이온 사이즈가 상대적으로 작다. 따라서, 리튬 이온(Li⁺) 흡착 시, 리튬 이온(Li⁺)과 함께 마그네슘 이온(Mg²⁺)도 흡착되는 경향을 나타낼 수 있으므로, 리튬 이온(Li⁺)의 흡착 과정 이전에 염수에서 미리 제거될 필요성이 있다.
- [0021] 마그네슘 이온(Mg²⁺)의 제거는 마그네슘 수산화물(Magnesium hydroxide), 마그네슘 수산염(Magnesium oxalate), 마그네슘 탄산염(Magnesium carbonate) 등의 형태로 마그네슘 이온(Mg²⁺)을 석출물로 침전시켜 제거하는 방법을 이용할 수 있다.
- [0022] 표 1은 마그네슘 이온(Mg²⁺)의 제거 방법에 따른 마그네슘 이온(Mg²⁺)의 제거율 및 리튬 공침율을 나타낸 것이다.

[0023] [표 1]

구 분	수산화물 (hydroxide)	수산염 (oxalate)	탄산염 (carbonate)
Mg 제거율(%)	99.9	99.9	99.9
Li 공침율(%)	4.7	15.3	12.2

[0024]

[0025] 표 1을 참조하면, 마그네슘 이온(Mg^{2+})의 경우, 수산화물의 형태, 수산염의 형태, 탄산염의 형태 모두 그 제거율이 99.9%에 달한다.

[0026] 그러나, 각각의 석출물의 형태에 따라서 리튬 이온(Li^+)의 공침율(co-precipitation)은 상이하다. 보다 구체적으로는, 수산화물의 형태가 수산염 혹은 탄산염의 형태에 비하여 리튬 이온(Li^+)의 공침율이 가장 낮으므로, 마그네슘 이온(Mg^{2+})의 경우 마그네슘 수산화물 형태의 석출물로 침전시켜 제거하는 것이 가장 바람직하다고 볼 수 있다.

[0027] 마그네슘 수산화물 석출물의 형태로 마그네슘 이온(Mg^{2+})을 제거할 경우, 마그네슘 수산화물 석출을 위하여, NaOH, KOH, CaO 등의 물질을 이용할 수 있다.

[0028] 이때, 상기 물질들 중에서, 경제적인 측면에서 CaO를 이용하는 것이 바람직하다.

[0029] 리튬 흡착/탈착

[0030] 다음으로, 리튬 흡착/탈착 단계(S120)에서는 마그네슘 제거 단계(S110)에 의하여 마그네슘 이온(Mg^{2+})이 제거된 염수에 흡착제를 투입하여 일정시간 동안 리튬 이온(Li^+)을 흡착시킨다(리튬 흡착). 이후, 상기 리튬 이온(Li^+)이 흡착된 흡착제를 염산(HCl)과 같은 강산 용액에 투입하여 리튬 이온(Li^+)을 다시 탈착한다(리튬 탈착).

[0031] 리튬 이온(Li^+)의 흡착은 망간 산화물 또는 알루미늄 산화물을 이용할 수 있다.

[0032] 표 2는 흡착제에 따른 흡착제 단위 질량당 리튬 및 기타 이온의 흡착량을 나타낸 것이다.

[0033] [표 2] (단위 : mg/g)

구 분	Li	Mg	Na	K	Ca	B
망간 산화물	17.3	0	0.3	0.1	1.1	0.05
알루미늄 산화물	12.5	0	0.1	0.1	0.8	0.02

[0034]

[0035] 상기 표 2를 참조하면, 리튬 이온 흡착제로 망간 산화물을 사용할 경우가 알루미늄 산화물을 사용하는 경우보다, 리튬 이온(Li^+)의 흡착율이 더 높음을 알 수 있다. 따라서, 리튬 이온(Li^+)의 흡착량을 높이기 위하여, 흡착제는 망간 산화물을 사용하는 것이 바람직하다.

[0036] 리튬 이온(Li^+) 탈착시 이용되는 강산은 염산, 질산, 황산 등이 이용될 수 있다.

[0037] 리튬 흡착/탈착 단계(S120) 이후, 혹은 후술하는 농축 단계(S130) 이후에는 강산 용액을 중화하는 과정을 더 수행할 수 있다.

[0038] 농축

[0039] 다음으로, 농축 단계(S130)에서는 리튬 이온(Li⁺)이 탈착된 강산 용액을 농축한다.

[0040] 농축은 리튬 이온(Li⁺)의 농도가 4중량% 이상, 보다 바람직하게는 6±0.5중량%가 되도록 상기 강산 용액을 농축할 수 있다. 농축 후에도 리튬 이온(Li⁺)의 농도가 4중량%가 되지 못하는 경우, 이는 농축에 따른 리튬 이온(Li⁺) 농도 증가가 불충분하다고 볼 수 있으며, 농축이 많이 이루어 질수록 리튬 이온(Li⁺)의 농도가 더 증가할 수 있으나, 그만큼 시간 및 비용이 증가하게 되므로, 대략 6중량%가 바람직하다고 볼 수 있다.

[0041] 한편, 농축은 태양에너지를 이용하여 실시할 수 있다.

[0042] 본 발명에서 염수는 자연 염수를 이용할 수 있으며, 또한 하기 표 3에서와 같이, 리튬, 마그네슘, 나트륨, 칼륨, 염소 및 보론을 이온의 형태로 함유하는 인공 염수를 이용할 수 있다.

[0043] 표 3은 인공 염수를 이용할 경우, 조성의 예를 나타낸 것이다.

[0044] [표 3]

구 분	Li	Mg	Na	K	Cl	B
농도 (ppm)	500	10,000	100,000	20,000	200,000	50

[0045]

[0046] 표 4는 흡착제에 따른 농축 후 리튬 기타 이온들의 함량을 나타낸 것으로, 표 3에 도시된 인공 염수에서 마그네슘 수산화물 형태로 마그네슘 이온(Mg²⁺)을 제거한 이후 흡착 및 염산에서의 탈착을 거쳐 태양에너지를 이용하여 농축한 결과를 나타낸다.

[0047] [표 4] (단위 : ppm)

구 분	Li	Mg	Na	K	B
망간 산화물	1040	0	16	4.8	2
알루미늄 산화물	760	0	5.2	4.8	0.8

[0048]

[0049] 표 4를 참조하면, 리튬 이온 흡착제로 망간 산화물을 이용한 경우가 리튬 이온(Li⁺) 탈착과 농축을 거친 이후에도 리튬의 농도가 더 높은 것을 볼 수 있으며, 어느 흡착제를 사용하더라도 불순물의 농도가 현저히 저하된 리튬 농축 용액을 얻을 수 있음을 알 수 있다.

[0050] 본 농축 단계(S130)가 반드시 필수적인 것으로 포함되는 것은 아니나, 농축을 통하여 리튬 이온(Li⁺)의 함량비를 높일 수 있으므로, 최종 수득되는 탄산나트륨의 양을 증대시킬 수 있는 장점이 있다.

[0051] 탄산리튬 수득

[0052] 다음으로, 탄산리튬 수득 단계(S140)에서는 농축 용액에 포함된 리튬 이온(Li⁺)을 탄산 전구체와 화학반응시켜 탄산리튬(Li₂CO₃)을 수득한다.

[0053] 탄산 전구체는 이산화탄소(CO₂)가 될 수 있다.

[0054] 상기 제시된 방법, 즉 마그네슘 이온(Mg²⁺) 제거, 리튬 이온 흡착/탈착, 농축 및 탄산리튬 수득 과정으로 제조된

탄산리튬의 경우, 그 순도가 99%였다. 이에 비추어 볼 때 본 발명에 따른 제조 방법으로 제조되는 탄산리튬은 대략 99±1중량%의 고순도를 갖는 탄산리튬을 제조할 수 있다.

[0055] 이상에서와 같이, 본 발명에 따른 염수에서의 탄산리튬 제조 방법은 간단한 공정으로도 고순도의 탄산리튬을 제조할 수 있으며, 마그네슘 외 불순물 제거 공정이 불필요함에 따라 공정 시간을 단축할 수 있다.

[0056] 이상 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시예들을 설명하였으나, 본 발명은 상기 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 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

- [0057] S110 : 마그네슘 제거 단계
- S120 : 리튬 흡착/탈착 단계
- S130 : 농축 단계
- S140 : 탄산리튬 수득 단계

도면

도면1

