



공 학 석 사 학 위 논 문

TFPB와 TBP의 시너지효과를 이용한 수용액 중의 리튬이온 용매 추출



화 학 공 학 과

정상구

工學碩士 學位論文

Thesis for the Degree of Master of Engineering

Solvent Extraction of Lithium Ion from Aqueous Solution Using the Synergistic Effect of TFPB and TBP



Sang-gu Jeong Department of Chemical Engineering The Graduate School Pukyong National University

February 2014

공 학 석 사 학 위 논 문

TFPB와 TBP의 시너지효과를 이용한 수용액 중의 리튬이온 용매 추출



부경대학교대학원

화 학 공 학 과

정상구

Solvent Extraction of Lithium Ion from Aqueous Solution Using the Synergistic Effect of TFPB and TBP



for the degree of

Master of Engineering

in Department of Chemical Engineering, The Graduate School, Pukyong National University

February 2014

정상구의 공학석사 학위논문을 인준함

2014年 2月



위원 공학박사 주 창식(印)

목 차	i	
표 목차(List of tables)		
그림 목차(List of figur	res)iv	
Abstract	vi	i

1.	서 론 ···································
2.	이 론 21 리트(Lithium)
	2.1. 덕귬(Liuliuli) 11
	2.1.1. 리튬의 특성
	2.1.2. 리튬의 생산
	2.1.3. 리튬의 용도15
	2.2. 용매 추출(Solvent Extraction)
	2.2.1. 추출제의 종류와 특성
	2.2.1.1. Acids and chelating acidic extractants20
	2.2.1.2. Anion extractants (anion exchanger)21
	2.2.1.3. Solvating extractants23
	2.2.2. Mixed - complex 생성24

2.3. 혼합 추출제에 의한 용매추출	25
2.4. 연속식 용매추출 공정	27
2.4.1. 액막추출기 공정도	31
2.4.2. 용매추출 공정도	

3.실 험

	3.1. 사용시약
	3.2. 실험방법
4.	결과 및 고찰
	4.1. 추출제 및 유기용매의 영향43
	4.2. 추출제의 시너지 효과 확인51
	4.3. 수용액의 pH와 추출제의 농도에 따른 영향
	4.4. 추출액/수용액의 부피비와 초기 리튬이온의 농도에 따른 영향 …57
	4.5. 염 첨가의 영향61

Table	1.	Concentration of metal ion and natural resources in seawater
•••••	•••••	
Table	2.	10 Rare metals specified by the Ministry of Knowledge Economy
•••••	•••••	
Table	3.	Element of lithium
Table	4.	The yield and estimator of Lithium around the world 12
Table	5.	The main uses of lithium 14
Table	6.	Types of β -diketone and neutral ligand
Table	7.	Specifications of extractants and lithium aqueous solution35
Table	8.	Specifications of solvents
Table	9.	Specifications of bases
Table	10.	Allowed concentration of solvent in exhaust water

List of Figures

Fig. 1. Proportion of lithium production by country
Fig. 2. Lithium carbonate prices
Fig. 3. Structure of β -diketone
Fig. 4. Structure of extracted metal compounds from
tributylphosphate 20
Fig. 5. Structure of extracted metal compounds from β -diketone
and neutral ligand2
Fig. 6. Process of liquid membrane extractor
Fig. 7. Continuous process of solvent extraction from concentrated
water 32
Fig. 8. Continuous process of Li ⁺ solvent extraction
Fig. 9. Schematic diagram of solvent extraction apparatus 39
Fig. 10. Phase separation of aqueous solution and extracting solution
in separatory funnel 40
Fig. 11. AA concentration analysis instrument

Fig. 12. Flow chart of lithium solvent extraction 42

Fig. 20. Effect of extractant concentration on extraction efficiency 57

Fig. 21. Effect of the volume ratio of aqueous solution to extracting solution on the extraction efficiency of lithium ion in aqueous solution ------ 60

A A

Solvent Extraction of Lithium Ion from Aqueous Solution Using the Synergistic Effect of TFPB and TBP

Sang gu Jeong

Department of Chemical engineering, The Graduate School, Pukyong National University

Abstract

Lithium has been used in many fields, such as the special lightweight alloy materials for aircraft, next-generation fusion fuel, batteries for mobile phones and various IT devices, etc. However, there is no land reserves of lithium in Korea, and so the lithium supply relys on imports entirely. As the price of lithium skyrocketed in recent years, researches on the solvent extraction of lithium ion from concentrated seawater from desalination facilities have been actively performed in Korea.

In this study, as a preliminary study on the lithium extraction from concentrated seawater, solvent extraction of lithium ions from aqueous solution was carried out. β -diketone and neutral ligand were employed on adopted for extractants.

The optimum extraction conditions were established on the kinds and

purity of organic solvents, the concentration of extractant, the pH of lithium aqueous solution, the volume ratio of extraction solution to aqueous solution, the initial lithium concentration, and additional of another ions in lithium aqueous solution.

It is found that kerosene is the optimum solvent of this extraction process and lithium ions in aqueous solutions of pH = 10.0 - 10.5, adjusted by ammonia aqueous solution, was most effectively extracted by the extraction solution composed of 0.02M TFPB and 0.25M TBP in kerosene. The maximum lithium extraction efficiency of lithium was 99%.

The extraction efficiency decreased with the increase of initial concentration of lithium ions and the volume ratio of aqueous solution to extraction solution. And the extraction efficiency significantly decreased with the addition of other ions, such ad magnesium ion, calcium ion, sodium ion and potassium ion.

Thus, a pretreatment step on procedure for the elimination of these ions is essential before lithium extraction.

1. 서 론

[1].

최근 신전략광물로 지정된 희소금속 리튬은 휴대전화 및 노트북 등의 폭 발적인 수요와 전기자동차용 리튬이차전지의 보급이 확대되면서 필수 금속 으로 수요가 급증하여 세계자원전쟁의 핵으로 떠오르고 있다. 또한 리튬은 희소성, 지역적 편재성, 대체곤란 등으로 인하여 "자원무기화"의 가능성이 상존하는 희소금속으로 우리나라는 전량을 수입에 의존하고 있는 실정이다

리튬의 육상 매장량은 410만 톤으로 추정되고 있으며, 주요 산지는 Fig. 1 에서 보는 바와 같이 칠레, 호주, 중국 등이며 국내에는 육상 매장량이 전무 하다. 이러한 이유로 국내에서는 전량 수입에 의존하게 되는데 특히 리튬이차전 지에 사용되는 탄산리튬은 대부분 수입하고 있다. 탄산리튬의 수입 수요와 가격 은 Fig. 2에서 보는 바와 같이 2003년 이후로 급부상 하고 있으며 톤당 5천불 이 상으로 급등하고 있다[2]. 우리나라는 리튬 이차전지의 시장 점유율이 세계 1위인 것에 비해 원재료인 탄산리튬의 가격이 급등하면서 심각한 위기감을 가지고 있다. 리튬의 수요를 충족시키기 위한 방안으로 폐 리튬 이차전지의 재활용과 해 수로부터의 리튬 추출이 추진되고 있다. 폐 리튬 이차전지의 재활용과 해 수로부터의 리튬 추출이 추진되고 있다. 폐 리튬 이차전지의 재활용은 미 국, 일본, 스위스 등의 선진국에서 일부 이루어지고 있으나 국내에서는 고순 도화 기술의 부족과 2차 환경오염의 문제점 등으로 아직 시도되고 있지 않 은 실정이다.



Fig. 1. Proportion of lithium production by Country(2011)

자료 : 한국지질과학연구원



Fig. 2. Lithium carbonate prices

자료 : 한국지질과학연구원

다음으로 관심을 가져야 할 것이 해수 중에 있는 리튬의 활용이다. 해수 중에는 지구에 존재하는 거의 모든 원소들이 용존 되어 있으며 용존 염의 양은 Table 1 에 나타낸 바와 같이 약 3.5%(35,000 ppm)에 달한다. 해수 중 용존 성분들의 존재형태는 해수의 pH, 산화-환원 전위차, 이온강도 등에 의하여 결정되고 Lee는 이러한 해수 중 주요 용존 성분을 보고하였다[3]. 주요 용존 성분들은 염소(Cl), 나트륨(Na), 황(S), 마그네슘(Mg), 칼슘(Ca), 칼 륨(K), 탄소(C) 그리고 브롬(Br)으로서 전체 용존 성분의 99.7%를 차지하고 있다. 용존 성분들은 유리이온, 이온쌍 및 착이온의 형태로 존재하는데 0.05 µmol/L 이하의 농도로 존재하는 원소들은 미량원소로 분류된다[3].

최근 들어 육상광물자원이 고갈됨에 따라 대체자원으로서 해수에 미량 으로 존재하는 회소금속의 회수에 대한 관심이 높아지고 있다. 이에 따라 지식경제부는 경쟁성 있는 회소금속을 10대 회소금속으로 정하여 자원 확보에 총력을 기울이고 있다. 해수 중 유용금속들의 농도는 매우 낮지만 전체 해수에 존재하는 양은 실로 막대하다. Driscoll과 Best는 해수로부터 유용원소의 회수에 대한 경제성 분석을 행하여 그 결과를 보고하였다[4]. Table 2 에 나타낸 바와 같이 회소금속은 다양한 분야에 주원료로 사용되고 있 으며, 이미 상용적으로 회수되고 있는 마그네슘과 브롬 외에도 루비듐(Rb), 리튬(Li), 스트론튬(Sr), 아이오딘(I) 등과 같은 미량원소들을 회수하는 경우 에는 경제성이 있는 것으로 평가되었다. 우라늄(U)과 몰리브덴(Mo)도 회수 가능성이 높은 원소로 제시되었다. 금(Au)과 백금(Pt)은 타 금속에 비하여 가격이 월등히 높음에도 불구하고 해수에 용존 되어 있는 양이 너무 적어 경 제성이 낮은 것으로 분석되었다[5]. Table 1. Concentration of metal ion and natural resources in seawater

10대 희소금속

Element	Туре	Concentration (mg/L)	Total amount $(10^8 \times \text{ton})$
Cl	Cl⁻	19000	258400000
Na	Na⁺	10500	142800000
Mg	Mg2+	1350	18360000
S	SO4 ²⁻ , NaSO4 ⁻	885	12036000
Ca	Ca ²⁺	400	5440000
Κ	K ⁺ TION	380	5160800
Br	Br⁻	65	884000
Sr	Sr ²⁺	8.0	108800
В	B(OH) ₃ ,B(OH) ₄	4.6	62560
Si	Si(OH) ₄ ⁻	3.0	40800
Li /	Li ⁺	0.17	2312
Rb	Rb ⁺	0.12	1632
Р	$HPO_4^{2-}, PO_4^{3-}, H_2PO_4^{-}$	0.07	952
Ba	Ba ²⁺	0.03	408
In	In(OH) ₂ ⁺	0.02	272
Мо	MoO ₄ ²⁻	0.01	136
Ni	Ni ²⁺	0.005	68
Cu	CuCO ₃ , CuOH ⁺	0.003	41
U	$UO_2(CO_3)_3^{4-}$	0.003	41
V	$H_2VO_4^-, HVO_4^{2-}$	0.002	27
Mn	Mn ²⁺ , MnCl ⁺	0.002	27
Al	Al(OH) ₄ -	0.001	13
Ti	Ti(OH) ₄	0.001	13
Со	Co ²⁺	0.0001	1.3
Ge	$Ge(OH)_4$	0.00006	0.78
Ga	Ga(OH) ₄ -	0.00003	0.4
Ag	$AgCl_2^-$	0.00001	0.013
Au AuCl ₄		0.000004	0.005

품 목	주요 관련 산업용도	최대수입 대상국 (수입량 기준 비중)
망간(Mn)	의료기기, 디스플레이, 컴퓨터 특수강	우크라이나(42.4%)
몰리브덴(Mo)	LCD, LED, 특수강	중국(25.1%)
코발트(Co)	2차 전지	벨기에(50.8%)
텅스텐(W)	조명기구, 특수강, 전자부품 촉매제	중국(74.1%)
티타늄(Ti)	자동차, 디지털 카메라	인도(48.8%)
리튬(Li)	2차 전지	칠레(89.0%)
마그네슘(Mg)	자동차, 컴퓨터	중국(97.1%)
인듐(In)	LCD, 하이브리드카	
희토류(REE)	반도체, 2차 전지, 영구자석	중국(65.1%)
크롬(Cr)	의료기기, 디스플레이, 컴퓨터 특수강	남아공(52.9%)

Table 2. 10 Rare metals specified by the Ministry of Knowledge Economy

자료 : 관세청(2010)

Table 1 에 나타낸 바와 같이 리튬은 해수에 0.17mg/L 정도 용존되어 있는데, 전체 해수의 양을 1.36×1021L로 추정하면 가채양은 무려 2.312억 톤에 달한다[3]. 2003년도 리튬 및 리튬 화합물의 세계 생산량은 미국을 제외하고 약 25만 톤이었으며, 이중에서 해수(brine)로부터 생산된 리튬 화합물(탄산리튬 또는 염화리튬 등)이 전체 생산량의 17%를 차지하고 있다. Table 4 에 나타낸 바와 같이 칠레는 1997년 이래 해수로부터 탄산리튬을 회수하고 있는 최대 생산국이며, 아르헨티나, 미국, 중국, 러시아 등도 연수로부터 리튬 화합물을 생산하고 있는 국가들이다. 광물자원으로부터 탄산리튬의 제조는 에너지 다소비형 화학공정을 수반하고 있기 때문에 해수에 대한 의존도가 한층심화되고 있으며, 유일하게 중국이 리티아휘석(Spodumene, LiAlSi₂O₆)을 사용하여 탄산리튬을 생산하는 것으로 알려져 있다. 한편 상업적으로 활용되고 있는 지열수 및 해수로부터 리튬을 회수하는 연구들이 보고되고 있다[6].

일본은 해수 중의 리튬과 우라늄을 중심으로 해양 용존 자원 추출기술의 실 용화를 위하여 연구 및 투자를 가장 활발히 진행하고 있다. 해양 용존 자 원을 추출하기 위한 흡착제의 양산체제는 이미 구축하였으나, 흡착제에 사 용되는 폴리염화비닐의 환경오염 및 경제성 문제 때문에 아직 사업화가 이 루어지지 못하고 있다. 이외에도 미국, 프랑스, 독일, 칠레 등에서도 관련 연구가 진행 중에 있다. 미국은 해수 농축수(brine)에서 리튬의 상업적 회 수와 우라늄 추출용 흡착제 개발연구를 진행하고 있으며, 칠레의 경우 염호수 로부터 리튬을 추출하여 생산하고 있다. 해수 중에 미량으로 존재하는 유용금속을 회수하고자 하는 많은 노력이 진 행되고 있지만, 아직 상용화 실적은 미미한 실정이다. 그러나 육상광물자원의 고갈 및 이의 개발에 따른 심각한 환경파괴 등과 같은 문제점들을 고려해 볼 때 해수에 존재하는 유용금속은 매력적인 대체자원으로 손색이 없다. 따라서 부 존자원이 빈약한 우리나라도 대체자원으로서 해양자원의 활용에 대한 연구를 시급히 추진해야 할 필요성이 있다.

해수담수화장치에서 담수화 과정을 거치고 배출되는 농축수는 리튬뿐만 아니라 유용금속을 회수할 수 있는 매우 유용한 자원이 될 수 있다. 농축수 는 일반 해수에 비하여 유용금속의 함유량이 높을 뿐 아니라, 희석처리 없이 바다로 배출되면 주변 해수의 온도 및 이온의 농도가 높아져 해양 동·식 물 생태계 파괴 등 해양환경오염을 일으킬 가능성이 제기되고 있기 때문이 다. 최근에는 우리나라에도 다수의 해수담수화시설이 다수 건설되고 있고 이 로 인한 해양생태계 파괴를 우려한 목소리가 높아지고 있다. 농축수로부터 유용금속을 회수하고 배출수의 환경 처리를 하는 것은 중요한 과제로 판단 된다.

이에 본 연구에서는 해수담수화장치에서 배출되는 농축수로부터 10대 희소 금속 중 하나인 리튬을 회수하는 공정을 개발하기 위한 기초 연구로, 수용 액 중의 리튬 이온을 용매 추출(solvent extraction)하는 실험적 연구를 수행 하였다. 용매추출 방법은 추출조건과 용매의 적절한 선택 및 추출방법에 따 라 추출효과를 증진시킬 수 있다[7]. 따라서 본 연구에서는 용매추출 공정의 최적 조작 조건을 확립하고, 리튬 외 실제로 존재하는 해수의 주성분인 마그네슘 (Mg²⁺), 칼슘(Ca²⁺), 나트륨(Na⁺), 칼륨(K⁺)이 리튬이온의 용매추출에 미치는 영향 에 관한 실험을 수행 하였다.

2. 이 론

2.1 리튬(Lithium)

2.1.1 특성

리튬은 table 3에 표기한 바와 같이 원자번호 3번의 원소로 원소기호 는 Li이다. 주기율표에서 알칼리 금속족(1족)에 속하며, 은백색 금속이다. 금속 중에서 가장 가볍고 고체 원소 중에서는 밀도가 가장 낮다. 다른 알칼리 금속과 마찬가지로, 물, 산소와 잘 반응하며 자연 상태에서는 화 합물로만 존재한다. 현대 우주론에 따르면, 우주 생성의 대폭발(빅뱅)때 수소, 헬륨과 더불어 생성된 원소이나, 핵의 안정성이 크지 않아 대부분 파괴되어 현재 지각에서의 존재량은 무게 비로 단지 0.002~0.007%일 뿐 이다. 칼로 자를 수 있을 정도로 무르나, 알루미늄이나 마그네슘과의 합 금은 매우 가볍고 강하여 항공기 부품 재료로 이용된다. 냉전 시대에는 수소 폭탄 제조와 연관하여 큰 관심을 끌었다. 20세기 후반부터 높은 에 너지 밀도를 갖는 리튬 전지와 리튬 이온 이차 전지의 양극 물질로 사 용되어 휴대용 전자 제품의 혁신을 가져왔으며, 전기 자동차의 대중화를 위한 필수적인 원소가 되었다.

Table. 3 Element of lithium.

리튬 ₃ Li			
분포	화성암과 여러 광천수에서 발견 지각에서의 무게 비는 0.002~0.007%		
표준 원자량, g/mol	6.941		
발견한 인물 (년도)	발견한 인물 (년도) J. A. Arfwedson (1,817년)		
상태(상온, 1기압)	은백색 고체		
밀도	0.534 g/cm ³ (실온)		
녹는점(25기압)	180.54°C		
끓는점 (1기압)	1,342℃		
주요 동위원소	⁶ Li(7.6%), ⁷ Li(92.74%)		
전자 배치	$1S^{2}2S^{1}$		
주요 산화상태	+ 1, -1		
주요용도	리튬 이온 전지의 양극 물질. 고성능 항고기 금속 재료 등		

2.1.2 리튬의 생산

리튬은 용융 염화리튬(LiCl)과 염화포타슘(KCl)을 전기 분해시켜 얻는 다. 리튬 염은 주로 남미의 칠레, 아르헨티나, 볼리비아 접경지역의 안데 스 소금 호수와 암염에 전 세계 매장량의 70% 이상이 분포되어 있으며, 탄산 리튬(Li₂CO₃)으로 회수된다. 바닷물에는 0.1~0.2ppm의 농도로 리튬이 녹아있다. 해수에 녹아 있는 리튬 총량은 지금까지 추정된 회수 가능한 리튬 매장량 3,500만 톤보다 월등히 많은 2,300억 톤으로 추정되고 있어 해수 내 리튬을 활용하는 연구가 활발히 진행되고 있다.



국 가	생산량 (2008년)	가채광량(t)	부존량(t)
Chile	12,000	7,500,000	7,500,000
Austria	6,900	170,000	220,000
China	3,500	540,000	1,100,000
Canada	710	180,000	360,000
Zimbabwe	300	23,000	27,000
Brazil	180	190,000	910,000
Bolivia	ं स प	01	5,400,000
U.S.A	_	38,000	41,0000
합계	23,590	8,641,000	15,297,000

Table 4. The yield and estimator of lithium around the world

자료 : koreaPDS(2008)

2.1.3 리튬의 용도

리튬의 용도는 아주 다양하며, 시대에 따라 크게 변천하였다. 세계 제2 차 대전 전후의 주된 용도는 항공기 등에 사용되는 고온 윤활제로, 리튬 의 스테아린산 염이 이 목적으로 주로 사용되었다. 냉전 시대에는 핵융 합 무기(수소 폭탄) 제조용으로 ⁶Li가 많은 관심을 끌었다. 중수소(²H)와 삼중수소(³H)는 핵반응으로 헬륨으로 융합되고 아주 큰 에너지를 내어놓 는다. 이에 필요한 삼중수소(³H)는 자연계에는 거의 존재하지 않고, ⁶Li을 중성자와 반응시켜 얻는다.

리튬 화합물들은 또한 도자기 유약과 알루미늄 제련의 융제(flux)로, 그 리고 의학용으로는 항 우울제로 사용된다. 금속 리튬과 알루미늄 혹은 마그네슘과의 합금은 가벼우면서 강도가 높아 항공기 제작에 사용된다. 이외에도 수분 제거제, 광학 및 통신 재료 등에 여러 가지 리튬 화합물 이 사용된다. 로켓에서는 리튬 금속 및 이의 수소화물이 추진제 첨가물 로, 그리고 과산화물과 산소산 염은 산화제로 사용된다.

1980년대부터 리튬은 리튬 전지의 양극 물질로 중요하게 사용되었다. 리튬 전지의 전압은 3V로 망가계열 전지의 1.5 V의 2배이고, 에너지 밀 도가 높아 휴대용 전자 기기에 널리 사용되었다. 현대에 이르러서는 충 전이 가능한 리튬 이온 이차 전지가 카메라, 노트북 PC, 휴대폰 등 많은 휴대용 전자 제품을 가볍게 하였고, 한번 충전으로 장시간 계속 사용할 수 있게 되었다.

Table 5. Main uses of lithium

제품	주요 용도
탄산리튬(LiCO ₃)	내열자기, 내열유리 배합제, 알루미늄제련용, 의약품(정신안정제), 각종 리튬염류의 출발원 료, 특수유리 첨가제, 리튬 이차 전지 양극 활물질
수산화리튬(LiOH·H₂O)	다목적 윤활유, 리튬전지(일차, 이차) 전해질 원료
브롬화리튬(LiBr용액)	흡수식 공조기기의 냉매 흡수제
염화리튬(LiCl)	제습장치의 흡습제, 표백 살균제, 전기 용접봉 플럭스제,
부틸리튬	합성고무 중합 촉매제, 의약품 합성 촉매제
금속 리튬(Li)	합성고무 중합용 촉매(유기부틸리튬)의 원료, 리튬전지 음극활물질, 합금 첨가
리튬 광석	(분쇄물 형태로) 유리 등 요업 원료용

2.2 용매 추출(Solvent Extraction)

수용액 중의 금속이온 분리 및 회수를 위한 방법으로는 흡착법과 이온교 환(adsorption and ion exchange), 침전법 및 결정화(precipitation and crystallization), 용매추출법(solvent extraction), 부상분리법(flotation), 막분리 법(membrane), 전해법(electrodeposition) 등이 있다. 이 중 용매추출은 한 용 액 중의 특정 성분을 두 용액 사이의 분배계수에 따라 분리하는 공정으로, 수용액 중의 특정 성분을 분리할 때 유기상(용매)을 사용한다.

용매추출은 유·무기화합물을 포함하는 물질들을 분리하고 정제하는데 필요한 중요한 방법이다. 이 기술은 화학공업, 제약, 핵연료, 비철금속, 희 유금속 및 희토류 금속의 분리와 정제 등 여러 분야에서 광범위하게 이용 되고 있다. 특히 희토류의 분리 및 정제에 있어서 가장 경제적이고 효과적인 분리공정으로 용매추출공정이 널리 이용되고 있는데, 그 이유는 분별결정 법, 산화환원법 등과 비교하여 효율이 높고 장치의 설치 및 조작이 간편하기 때문이다. 또한 이온교환 방법과 비교하여 생산량 대비 공정비용이 저렴하 고 조업 속도가 빠른 장점으로 인해 1970년대 이후부터 희토류의 용매추 출에 의한 분리에 관한 연구와 응용은 빠르게 발전하였다. 그러나 용매추출 공정은 다단공정이므로 최적의 공정조건을 확립하기 위해서는 batch test를 통한 기초데이터를 근거로 추론하기에는 많은 한계와 오차가 있으므로 이 에 대한 이론적인 연구가 요구되어왔다.

액-액 추출(liquid-liquid extraction)은 한 용액 중의 특정 성분을 두 용액 사이의 분배계수에 따라 분리하는 공정으로, 수용액 중의 특정 성분을 분리 할 때 유기상(용매)을 사용하므로 일명 용매추출(solvent extraction)이라 한 다. 그리고 반응을 동반하는 용매추출(solvent extraction with reaction)은 분리 효과를 높이기 위해서 분리하고자 하는 성분과 효과적으로 반응하는 추출제를 사용하는 공정이다.

추출제(extractant)는 분리하고자 하는 성분과 반응하는 물질이며 유기용 때(diluent/solvent)는 추출제를 녹여 유기상을 구성하는 물질이다.

이상적인 추출제의 조건은

1) 유기상에 용해되고 수용액 상에 불용이어야 할 것.

2) 특정 성분과 적당한 결합력으로 가역반응을 해야 할 것.

3) 화학적으로 안정하고 값이 싸야 할 것.

또한, 이상적인 solvent의 조건은

- 1) 혼합물이 포함되어 있는 solvent와 섞이지 말 것.
- 2) 분리하고자 하는 물질에 대해서 분배계수가 높아야 하고,
 - 불순물에 대해서는 분배계수가 낮아야 할 것.

3) 혼합물의 성분들과 화학반응이 없을 것.

4) 원하는 물질을 분리한 후 solvent의 제거가 쉬울 것.

용매추출에서 고려해야 할 것으로는 평형 분배계수 (equilibrium distribution coefficient), 추출제 계면 성질 (interfacial properities of extractant), 추출속도 (kinetics)이다..

용매 추출에 의한 금속 이온 분리공정에서 수용액 중의 금속 이온이 유기상에 존재하는 추출제와 반응하여 유기금속 complex를 형성하고, 이 complex는 유기상에는 녹고 수용액 상에 불용이므로 유기상으로 이동된 유기금속 complex는 농도구배에 의해 유기상 내부로 확산된다. 유기상으로 이동된 금속 이온은 적당한 회수공정으로 회수된다. 공정의 세부 사항은 추출제의 종류에 따라 크게 달라진다.



2.2.1 추출제의 종류와 특성

2.2.1.1 Acids and chelating acidic extractants

산성 추출제는 유기상에서 금속 이온과 반응하여 아래와 같이 neutral complex를 형성한다.

예 : carboxylic acid(naphthenic acid, versatic aicd 등) alkylphosphoric acid (di-2-ethylhexylphosphoric acid 등) sulfonic acid (dinonylnaphthalene sulfonic acid 등)

$$Mn+ + n RH \iff MRn + n H +$$
(1)

이 반응은 양이온 교환반응으로, 추출율은 금속이온의 염기도 (basicity), 수용액 중의 pH, 수용액 중에 존재하는 음이온 종류(Cl-, CO32-, SO42- 등), 추출제의 산도(acidity) 등에 영향을 받는다. 실제 금속 용매추출 공정에서 추출제와 금속 이온이 반응하면 양론식에 표시된 생성물 이외에 여러 종류의 생성물이 생성 가능하므로, 추출 제와 금속 이온 사이의 실제 양론비 n은 다음 분배계수식을 바탕으 로 다음과 같이 추출제의 농도가 일정할 때 log D : pH의 plot을, 그 리고 pH가 일정할 때 log D : log[RH]의 plot 을 그리고 기울기로부 터 구한다.

$$\log D = \log K + n pH + n \log[RH]$$
(2)

2.2.1.2 Anion extractants(anion exchanger)

일반적으로 primary, secondary, tertiary high molecular weight amine의 protonated form과 quaternary compound들이다. 추출제 거 동으로 quaternary ammonium salts는 아래와 같이 음이온을 교환한 다.



amine의 농도가 크면 유기상에서 aggregation을 일으킨다.

$$R_{3}NH^{+}A^{-} \rightleftharpoons (R_{3}NH^{+}A^{-})_{2} \rightleftharpoons (R_{3}NH^{+}A^{-})_{n} \rightleftharpoons (R_{3}NH^{+}A^{-})micell$$
(6)

금속이온의 추출은 anion 교환반응이나 부가반응에 의해 진행된다.

$$R_4 N^* X^- + MY n^* 1^- \rightleftharpoons R_4 N^* MY_{n+1}^- + X^-$$
(7)

$$R_4 N^* X^- + M X n \rightleftharpoons R_4 N^* M X_{n+1}^-$$
(8)



2.2.1.3 Solvating extractants

산소 원자를 포함하는 유기용매에 의한 추출을 말한다.

예: tributhylphosphate(TBP)

methyl isobutyl ketone(MIBK)

sulfur-containing extractants : dihexyl sulfide

$$MX_n + yS \rightleftharpoons MX_nS_y$$
(9)

$$HMX_{n+1} + xS \rightleftharpoons (HS_x) + (MX_{n+1})^{-}$$
(10)

이는 중금금속 complex를 생산시켜 추출하는 방법으로 약산성으로 중성분자의 중앙 금속이온과 화합하여 용매화된다. 특히 tributylphosphate와 같은 인산기를 포함하는 경우 추출율은 C-P 결합수에 따라 증가 한다.

phosphine oxides \rangle phosphonates \rangle phosphates

금속이온 추출에서는 두 가지 이상의 추출제를 혼합 사용하여 금속이 온과 mixed complex를 형성시키면, 추출제를 각기 사용한 것의 합보 다 나은 추출 효과를 나타내는 경우가 있다. 이를 synergism이라 한 다. 하지만 antisynergism을 나타내는 경우도 있다.

예 : acid extractant + neutral donor molecles

aliphatic α hydroxyoxime(LIX 63) + 다양한 유기산 또는 인산

two acidic extractants

dinonylnaphthalene sulfonic acid(DNNSA) +

di-2-ethylhexylphosphoric acid(D₂EHPA) for lanthanide & actinide

11 10
2.3 혼합 추출제에 의한 용매추출

용매추출 기술은 다양한 이온들이 용해되어 있는 해수에서 리튬의 분 리 농도를 결정하는 방법으로 연구되었다[8,9]. 리튬화합물의 효과적인 결합 을 위해 β-diketone와 neutral ligands를 사용하였다. β-diketone은 Fig. 3 과 같은 구조를 가지고 있으며 다양한 금속이온과 Fig. 4 와 같이 화합물 을 생성하여 용매추출이 이루어진다. 또한, 본 실험의 β-diketone과 neutral ligand의 금속 이온 추출에 관한 mechanism을 Fig .5에 나타내었 다. 한 분자의 금속이온을 한 분자의 β-diketone과 두 분자의 neutral ligand를 이용하여 chelating 착화합물을 형성하여 추출하는 원리 이다.

추출제 β -diketone와 neutral ligands에 관해 선행된 연구를 살펴보면 다음 과 같다. Sekine 등은 CCl 유기용매하에 β-diketone ⁹ (BFA)와 benzoyltrifluoroacetone neutral TOPO. ligands인 tetrabutylammonium ion(TBA⁺)를 이용하여 알칼리 금속 추출의 시너지효 과를 보았다[10,11]. Mukai 등은 β-diketone인 benzoylpyrazolone를 단독으 로 사용하여 알칼리금속을 용매추출하였고[12], benzovlpvrazolone과 neutral ligand인 TOPO[13], Bezoylpyrazolone과 다양한 neutral ligand [14,15]들을 함께 사용하여 알칼리금속에 대한 용매추출의 시너지 효과 를 보았다. Ohmiya 등은 β-diketone인 TBA와 neutral ligand인 TOPO를 chloroform 존재 하에 Ag⁺ 용매추출의 시너지 효과를 얻었으며[16], Kolthoff 등은 isopropyltropolone, TOPO를 유기용매 chloroform과 함께 사용하여 Cu, Ni, Zn 외 6가지 금속을 추출하였다[17]. Table 4 에 β

-diketone와 neutral ligand의 종류에 대하여 정리하였다.

전술한 바와 같이 β-diketone와 neutral ligand를 단독으로 사용하여 금속이온을 추출하는 것보다 두 종류의 추출제를 동시에 사용하였을 때 시너지 효과를 얻었으므로 본 연구에서는 β-diketone인 4,4,4-trifluoro-1-phenyl-1,3-butanedione(TFPB)와 neutral ligand인 tributylphosphate(TBP)를 사용하여 리튬이온 용매추출을 진행하였다.







by tributylphosphate





Table 6. Types of β -diketone and neutral ligands

금속이온들의 추출은 다양한 β-diketone과 neutral ligand를 사용함 으로써 광범위하게 연구되어 왔는데 진술한 시너지 효과는 유기 상에서 중간생성물, β-diketone, neutral ligands 사이의 결합을 통해 기인한다.

1994년 Calvin과 Wilson에 의해 TTA는 킬레이트제로서 neptunium과 plutonium과 같은 란탄 계열 원소 추출에 널리 사용되었다[18]. TTA와 함께 금속이온 추출향상에 시너지효과를 주는 neutral ligand로는 TBP와 TOPO 또는 TBA⁺가 있다. Noro등은 TTA와 TBA⁺를 사용하여 lanthanide를 추출하는데 시너지효과를 보았고 분배계수와 평형상수를 구하였다 [19,20].

B. Gajda 등은 추출제 TBP와 di(2-ethylhexyl)phosphoric acid를 이용하 여 nikel과 cobalt를 추출하였다[21]. Sekine 등은 TTA와 TOPO 또는 TBA+를 이용하여 몇몇 원소들을 추출하였고[22-25], 최근에 Sekine과 Hokura는 TTA, TOPO와 금속이온의 혼합형태의 반응을 측정하여 조사 하였다[26,27]. Takazawa는 TTA와 TOPO를 사용하여 추출이 급격히 진행 되는 지점의 엔탈피변화를 측정하였고[28], marvin 등은 TTA로 Ni, Cu, Co, iron 용매추출에서 혼합 메카니즘, 평형상수와 반응속도상수를 연구하였 다[29]. 또한 Machida 등은 TTA와 TOPO를 사용하여 리튬을 추출하는데 유기용매의 영향을 조사하였고[30], 해수 내 다양한 이온들이 리튬추출을 방해하는 요소를 연구하였다[31-33].

TFPB는 킬레이트제로 사용되는 β-diketone으로서, Table 6에 나타낸 바와 같이 R₁과 R₂가 benzene과 CF₃로 치환된 구조를 갖고 있다. TFPB 는 이 두 치환기의 영향으로 산성이 증가한다. 산성이 높은 TFPB는 나 트륨이온, 칼륨이온, 리튬이온과 같은 1가 양이온들을 효과적으로 용매 추출하는 것으로 보고되고 있다[34].



2.4 연속식 용매추출 공정

2.4.1 액막 추출기 공정



Fig. 6. Process of liquid membrane extractor

위의 Fig. 6에 액막 추출기 공정을 살펴보면, 해수 담수화 공정에서 나 온 농축수를 전처리를 거쳐 액막 추출기의 이온교환막을 이용하여 분리 한다. 분리된 액 중 이온이 존재하지 않는 담수는 후처리를 통하여 바다 로 다시 내보내게 되고 리튬을 포함하는 해수는 산을 이용한 회수공정 을 거쳐 희소금속을 회수하게 된다.

2.4.2 용매추출 공정



Fig. 7. Continuous process of solvent extraction from concentrated water 용매추출을 이용하는 공정은 Fig 7과 같다. 액막 추출 공정과는 달리 용매추출 공정은 전처리 후 RO농축액을 유기상의 추출제를 이용하여 추출하게 된다. 그 후 추출이 끝난 농축액은 후처리 후 해수로 배출하게 되고, 유기상에 포함된 리튬은 다시 회수부로 이동하여 산을 이용하여 수용액상으로 이동한 후 침전법을 이용하여 희소금속을 회수하게 된다. 추출에 사용된 유기용매는 다시 유기상으로 이동하여 재사용 하게 된다.

용매추출과 산회수, 결정화에 대한 전체적인 공정을 Fig. 8에 나타내었다.



Fig. 8. Continuous process of Li⁺ solvent extraction.

3. 실 험

3.1 사용시약

본 연구에서 추출제로는 Table 7에서 나타낸 것처럼 4,4,4-trifluoro-1-phenyl-1,3-butanedione(TFPB, Aldrich Co.)과 tributylphosphate(TBP, Aldrich Co.)를 사용하였고, 유기용매로는 Table 8 과 같이 Kerosene(Aldrich Co.), m-Xylene, Benzene, Toluene, Hexane (Junsei Co.)을 각각 사용하였다. Table 9 와 같이 알칼리 물질은 NH4OH, NaOH, KOH (Junsei Co.)을 사용하였고, 리튬 수용액의 제조에는 Table 7 와 같이 1.0 wt% 염산이 함유된 1000 mg/L 리튬 표준용액(Aldrich Co.)을 사용하였 다.

or



Table 7. Specifications of extractants and lithium aqueous solution

분자식 분자량 케로센 물질명(순도) Kerosene 제조회사 Aldrich Co. 분자식 $C_6H_4(CH_3)_2$ 분자량 106.17 g/g-mol m-크실렌 물질명(순도) m-Xylene (98.5%) 제조회사 Junsei Co. 분자식 C_6H_6 78.11 g/g-mol 분자량 벤젠 유기용매 물질명(순도) Benzene 제조회사 Junsei Co. 분자식 C₆H₅CH₃ 분자량 92.14 g/g-mol 톨루엔 물질명(순도) Toluene (99.5%) 제조회사 Junsei Co. 분자식 CH₃(CH₂)₄CH₃ 분자량 86.18 g/g-mol 헥산 물질명(순도) Hexane (99.5%) 제조회사 Junsei Co.

Table 8. Specifications of solvents



Table 9. Specifications of bases

3.2 실험방법

추출제인 TFPB와 TBP를 농도를 조절하여 혼합한 후 유기용매인 케로센, m-크실렌, 벤젠, 톨루엔, 헥산에 혼합하였다. 그 후 마그네틱 바를 이용하 여 약 30분간 충분히 교반하여 추출제를 유기용매에 용해하였다.

리튬 수용액은 Simga Aldrichi사의 1000mg/L 리튬 표준용액을 희석하여 1.0mg/L로 만든 후, 3종류의 알칼리 물질 NH4OH, NaOH, KOH를 사용하여 pH를 9.0 ~ 11.5 으로 조절하여 제조하였다.

용매추출실험은 Fig. 9 에 나타낸 바와 같은 Batch 용매추출장치를 이용하여 수행하였다. 용매추출장치에 추출액과 리튬 수용액을 일정 비율로 혼합한 후, 마그네틱 바를 사용하여 60분간 교반하면서 상온에서 용매추출을 진행하 였다. 60분간의 추출이 완료되면 Fig. 10 과 같이 separatory funnel을 사용 하여 60분간 두 상을 분리시켰다. 상 분리 시간을 60분으로 설정한 이유는 혼합된 두 용매가 충분한 시간을 두고 상 분리를 진행하기 위해서이다. 상분리가 완료되면 수용액을 약 10mL 정도를 채취하여 Fig. 11의 Flame-AAS (AA analyst 300, Dong-il shimadzu Co.)를 사용하여 리튬의 흡광 도를 측정하는 방법으로 리튬이온의 농도를 결정하였다. AA장치의 리튬 미량 농도를 측정하는데 있어 리튬 농도 검량선이 필요하다. 실험범위가 1.0ppm 이하로 측정되므로 0.0, 02, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0ppm의 농도로 리튬 표준용액을 제조하여 검량선을 작성한 뒤 정확한 리튬이온의 미량농도를 측정하였다. 실험 Flow chart는 Fig. 12 에 나타내었다.



(a) stirrer (b) magnetic bar (c) extraction chamber (d) settler



Fig. 10. Phase separation of aqueous solution and extracting solution in separatory funnel



Fig. 11. AA concentration analysis instrument (AA analyst 300, Dong-il shimadzu Co.)



Fig. 12. Flow chart of lithium solvent extraction

4. 결과 및 고찰

4.1 추출제 및 유기용매의 영향

본 연구에서는 해수담수화 농축수에 리튬 이온 용매추출에 앞서 일정한 농도 로 제작한 리튬 수용액 중의 리튬 이온을 추출하는 최적의 추출액을 선정하기 위한 실험으로, 먼저 각 추출제의 최적 농도를 결정하는 실험을 수행하였 다. Table 6 에서와 같이 추출제로 TTA, HDBM, TFPB와 Neutral ligand로 TOPO, TBP를 정하여 각각의 농도에 맞춰 추출실험을 실시하였다. 리튬 이 온의 초기농도를 1.0 ppm으로 고정하고, 추출제 β-diketone의 농도를 0.005, 0.01 0.02 0.04 0.08 M로 변화시키고 Neutral ligand인 TOPO의 농도 를 추출제 농도의 2배, TBP의 농도를 0.05 0.10 0.15 0.20 0.25 로 변화시 켜 추출실험을 진행 하여 Fig. 13 나타내었다. 수용액과 유기용매의 부피 비를 1:1로 고정하여 실험한 결과 HDBM을 사용하였을 때는 추출효과가 미비하였고 pH 11 이상일 때부터 95%이상의 추출효율을 보였다. 이는 R1, R2 작용기가 동일하여서 추출제의 전자쌍의 상호작용이 거의 없기 때문이 라고 판단된다. 반면 TTA와 TFPB를 사용하였을 경우에는 둘 다 CF₃ 작용 기를 포함하고 있어서 fluoro가 전자를 잡아당기며 극성을 유지하기 때문 에 추출효율이 더 높은 것으로 판단된다.



Fig. 13. Effect of pH of ammonia solution on various extractants used for lithium solvent extraction.

 $[Li^{+}]_{0}=1.0 \text{ ppm}, [\beta - diketone] = 0.02M$

 $[\beta - diketone] : [TOPO] = 1 : 2$



Fig. 14. Effect of the concentration of TBP on various extractants used for lithium solvent extraction.

 $[Li^{\dagger}]_0=1.0 \text{ ppm}, [\beta - \text{diketone}] = 0.02\text{M}, [TBP] = 0.25\text{M},$ pH of ammonia solution = 10.5

다음으로 추출제와 함께 사용하는 유기용매의 종류와 순도가 리튬이온의 용매추출에 미치는 영향을 조사하여 그 결과를 Fig. 15, 16에 나타내었다. 본 연구에서는 5가지의 유기용매를 사용하였는데 아로마틱 계열의 벤젠, m-자이 렌, 톨루엔과 파라핀 계열의 케로센과 헥산을 사용하였다. Fig. 13의 결과를 고려하여 TFPB의 농도를 0.02M, TBP의 농도를 0.25M로 고정한 후 pH를 다 소 낮은 분위기에서 추출실험을 수행하였다. Fig. 14에서 보는 바와 같이 파 라핀 계열의 헥산과 케로센을 사용 하였을 때 추출효율이 90%이상으로 높은 추출 효율을 보였다, 하지만 본 연구에서 사용된 유기용매는 추출효율 뿐만 아니라 Table. 10에서 나타낸 바와 같이 공정 배출수 중의 잔류 유기물이 환경에 미치는 영향도 고려해야한다[35]. 본 연구에서 사용한 각 유기용매 별 수질 기준 제한농도는 Table 10 에 나타낸 바와 같이 벤젠의 경우 0.01 mg/L, 톨루엔은 0.70 mg/L, m-크실렌은 0.50 mg/L, 추출효율이 높은 파라핀 계열의 헥산의 경우에도 0.18 mg/L로 매우 낮은 수치를 나타내고 있다[36]. 그러나 또 다른 파라핀 계열의 유기용매인 케로센의 경우 리튬 용매추출에 서 90%이상의 추출효율을 보이면서도, 수질 기준 제한농도가 1.00 mg/L로 다 른 유기용매에 비해 비교적 낮아[24] 추출액을 제조하는 유기용매로 가장 적합하다는 결론을 얻었다.

이러한 결과를 바탕으로 케로센을 유기용매로 정한 후 실제 공정으로 scale up을 하였을 때 공정의 비용도 무시할 수 없기에 케로센의 가격을 비교하여 케로센의 순도에 따른 추출효율을 알아보았다. 아래의 Fig. 15 에 서 보는바와 같이 케로센의 순도를 특급시약용(99.9%), 일반시약용(95%), 산 업용(90%이하)로 분류하여 실험한 결과 pH를 다소 높게 조절한 리튬이온 수용액의 용매추출에는 모두 95%이상의 높은 효율을 나타낼 수 있었다. 이는 실제 공정으로 scale up을 하였을 때, 공정의 비용을 절감하기 위해 선 수용액의 pH를 조절하고, 사용되는 유기용매의 순도를 낮은 시약을 사 용하게 되면 많은 비용절감효과를 가져올 수 있다고 생각된다.



검사항목	기 준
1. 페놀(Phenol)	0.005mg/ 1 이하
2. 다이아지논(Diazinon)	0.02mg/1이하
3. 파라티온(Parathion)	0.06mg/1이하
4. 페니트로티온(Fenitrothion)	0.04mg/ l 이하
5. 카바릴(Carbaryl)	0.07mg/1이하
6. 1.1.1-트리클로로에탄(1.11-Trichlarcethme)	0.1mg/1이하
7. 테트라클로로에틸렌(PCE)	0.01mg/ l 이하
8. 트리클로로에틸렌(TCE)	0.03mg/1 이하
9. 디클로로메탄(Dichloro methane)	0.02mg/ 1 이하
10. 벤젠(Benzene)	0.01mg/ 1 이하
11. 톨루엔(Toluene)	0.7mg/1이하
12. 에틸벤젠(Ethyle Benzene)	0.3mg/1이하
13. 크실렌(Xylene)	0.5mg/1이하
14. 1.1-디클로로에틸렌(1.1-Dichloroethylene)	0.03mg/1이하
15. 사염화탄소(Carbon tetrachloride)	0.002mg/ 1 이하
16. 1,2-디브로모-3-클로로프로판 (1,2-Dibromo-3-chloropropane)	0.003mg/ 1 이하
17. 에틸렌디브로마이드 (Ethylene dibromide)	0.001mg/ l 이하
18. 벤조(a)피렌(Benzo(a)pyrene)	0.0007mg/l 이하

Table 10. Allowed concentration of solvent in exhaust water



Fig. 15. Effect of organic solvents on the extraction efficiency of lithium ion in aqueous solution.

[Li⁺]₀=1.0ppm, pH=10.5, [TFPB]=0.02M, [TBP]=0.25M





lithium ion in aqueous solution.

[Li⁺]₀=1.0ppm, pH=11, [TFPB]=0.02M, [TBP]=0.25M

4.2 추출제의 시너지 효과 확인

다음으로 추출제인 TFPB와 TBP를 따로 사용하였을 때의 추출효율과 TFPB와 TBP를 함께 사용하였을 때의 추출효율을 비교하여 시너지효과를 확인하였다. TBP는 neutral ligand로서 TTA나 TFPB와 같은 산성 킬레이팅 제의 산성도를 높여줘 추출효율을 향상 시킬 수 있다. 특히 TBP나 TOPO 의 산소원자가 β-diketone의 산성도를 높여줌으로써 추출 시 농도구배의 차이로 인해 추출효율을 높인다. 따라서 본 연구에서는 추출제의 시너지 효과를 확인해 보았다.

Fig. 16에서 보는 바와 같이 TFPB 0.02M과 TBP 0.25M을 각각 용매추출 에 사용하였을 때 추출효율은 20%에 미치지 못하였다. 그 이유로는 TFPB의 같은 경우에는 chelating 작용을 도와 ligand를 형성하는 인자가 없기 때문 이고, TBP는 자체적으로 산소와 수소의 공유결합에 의해 약간의 추출효율 은 얻을 수 있지만, 추출효율이 현저히 낮음을 알 수 있다. 따라서 TFPB와 TBP를 함께 이용하여 TBP의 산소원자가 β-diketone의 chelating ligand의 형성을 도와 높은 추출효율을 나타낼 수 있게 해준다.



Fig. 17. Synergy effect of extractants.

 $[{\rm Li}^{+}]_{0}{=}1.0{\rm ppm},~{\rm pH}{=}11,~[{\rm TFPB}]{=}0.02{\rm M},~[{\rm TBP}]{=}0.25{\rm M}$

4.3 수용액 pH와 추출제의 농도에 따른 영향

용매추출에 있어 추출효율을 높일 수 있는 인자는 수용액과 유기상의 농 도구배에 따른 이온의 확산에 기인할 수 있다. TFPB는 TTA와 비슷한 작용 기를 가지고 있다. β-diketone의 경우 LEE[38]의 연구를 인용하면 Fig. 18 에 나타낸 바와 같이 TTA⁻와 H⁺로 해리되면서 TTA의 케톤기 중의 하나 가 O⁻ 단일결합을 형성함으로써 추출반응이 진행된다. 따라서 TTA가 TTA⁻ 로의 전환율이 높을수록 리튬 이온의 추출효율이 높아지게 되는데, 이 때 리 튬 수용액의 pH가 TTA⁻의 생성에 영향을 미치는 것으로 추정된다.

리튬 수용액의 pH가 리튬 이온의 추출효율에 미치는 영향을 조사하기 위해서 리튬 수용액의 pH를 9-11.5로 변화시키면서 리튬 이온의 추출효 율을 조사한 결과를 Fig. 19에 나타내었다. 이 때 TFPB와 TBP의 농도를 각 각 0.02M과 0.25M로 하고, 유기용매로는 케로센을 사용하여 실험을 진행하였 다. 추출효율은 Fig. 19에 보는 바와 같이 pH가 증가함에 따라 서서히 증가하 다가 pH 10이상에서 10.5까지 97%의 추출효율을 보였다. 이는 일정한 농도의 염기용액에 산성추출제가 반응하여 리튬이온의 농도구배에 따른 양성자 이동 이 급격히 이루어짐을 알 수 있다. 그 후 pH 10.5 이상에서는 97%이상의 추출 효율을 보였으나 더 이상 크게 증가하지 않는 것으로 나타났다. 이러한 실험 결과로부터 리튬 수용액으로부터 리튬 이온을 추출하는 최적의 pH는 10~10.5라는 결론을 얻을 수 있었다.

또 한, TFPB의 농도를 0.02M로 고정시킨 후 Neutral ligand인 TBP의 농도를 변화시켜 실험해 보았다. 선행 연구를 참고하여 β-diketone을 0.02M로 고정 하였고 TBP의 농도를 0.05M, 0.10M, 0.15M, 0.20M, 0.25M로 변화시켜서 실험 을 진행하였다. 화학적인 mechanism에 따르면 β-diketone 한 분자에 2분자의 neutral ligand가 반응하지만 추출 시 TBP의 농도가 현저히 낮으면 3개의 상으 로 분리되기 때문에 TBP의 농도를 높여서 실험하였다.

Fig. 20에서 보는 바와 같이 TBP의 농도가 증가할수록 TFPB와의 시너지효 과를 통해 추출효율이 높아짐을 알 수 있었다. TBP의 농도가 0.15M 이상일 때 95% 이상의 추출효율을 확인할 수 있었고, 0.25M일 때 98%의 높은 추출효 율을 보였다.







Fig. 19. Effect of pH of ammonia solution on the extraction efficiency of lithium ion in aqueous solution.

 $[Li^+]_0=1.0$ ppm, [TFPB]=0.02M, [TBP]=0.25M



Fig. 20. Effect of extractant concentration on extraction efficiency.

[Li⁺]₀=1.0ppm, [TFPB]=0.02M, pH = 10.5

4.4 추출액/수용액의 비와 초기 리튬이온의 농도에 따른 영향

해수 농축수가 해수에 비해 농도가 높다 하더라도 본래 해수중의 리튬 이온의 농도는 매우 낮으므로, 이들로부터 리튬 이온을 회수하는 공정에서 는 수용액/추출액의 비 또한 경제성을 결정하는 매우 중요한 인자가 될 수 있다. 따라서 본 연구에서는 수용액/추출액의 비가 리튬 이온의 추출 효율에 미치는 영향을 조사하여 그 결과를 fig. 21에 나타내었다. 케로센에 TFPB 0.02 M, TBP 0.25 M을 혼합하여 제조한 추출액 100mL를 사용하여, pH 10.20 인 1 ppm 리튬 수용액과의 volume ratio를 1 : 0.5 , 1 , 2.5, 5, 10 으로 변 화시켜 리튬 이온 추출 실험을 수행한 결과이다.

Fig. 21 에서 추출효율은 추출액과 수용액상의 부피비가 1 : 1 일 때까지 는 90% 이상의 효율을 보이지만 추출액/수용액의 비가 늘어날수록(수용액 의 양이 늘어날수록) 추출효율은 급격히 감소하는 것을 알 수 있다. 이러한 결과는 리튬 수용액의 양이 증가하면 추출 대상이 되는 리튬 이온의 양도 증 가하게 되므로, 추출제인 TFPB와 TBP가 한계반응물이 되기 때문인 것으로 해 석할 수 있다. 따라서 리튬 수용액의 양이 증가할수록 추출액 중의 추출제 의 양을 증가시켜야 높은 추출 효율을 얻을 수 있을 것으로 예상된다.

또한, 수용액의 부피비와 마찬가지로 중요한 요소라 할 수 있는 초기리 튬의 농도에 따른 영향에 관한 실험을 수행해 보았다. 공정을 최소화하기 위해서는 최대한 높은 농도의 농축수를 이용하여야 하는데, 초기 리튬이온 의 농도를 변화시켜 추출효율을 살펴보았다. 초기 리튬의 농도를 1, 10, 50, 100ppm으로 농축하여 추출제가 한계반응물로써 추출할 수 있는 리튬 이온
의 양을 살펴보기 위함이다. Fig. 22에서 보는 바와 같이 초기리튬 농도가 10일때 까지는 추출효율이 90%를 유지하고 있지만, 농도가 50ppm으로 높 아질 때 추출효율은 급격히 떨어짐을 알 수 있었다. 이는 추출제가 한계반 응물로써 추출할 수 있는 리튬의 농도가 제한적임을 보여준다.







[Li⁺]₀=1.0ppm, pH=10.20 [TFPB]=0.02M, [TBP]=0.25M, solvent=100ml.





4.5 염 첨가 영향

해수 중에는 리튬뿐만 아니라 나트륨 이온이 10500 mg/L (0.46 M), 칼륨 이온은 380 mg/L (0.0097 M)로 상당히 많은 양이 들어있다[4]. 따라서 해수 내의 리튬 이온 용매추출에서 나트륨 이온, 칼륨 이온과 같은 1가 양이 온이나 마그네슘이나 칼슘 등의 2가 양이온이 있을 경우 리튬이온의 선 택적 추출을 방해하는 인자가 되어 추출효율을 떨어뜨릴 것으로 예상된 다.

해수 중에 가장 많이 함유된 것으로 알려진 다른 양이온의 첨가가 리튬 이온의 추출 효율에 미치는 영향을 조사하여 그 결과를 Fig. 23~Fig. 26에 나타내었다. 암모니아수로 pH를 10.50 으로 조절한 1.0 ppm의 리튬 수용액 에 해수 중에 포함된 이온들의 농도에 맞게 이온들을 조제하여 추출효율 에 미치는 영향에 관한 실험을 수행하였다. 이 때 추출액으로는 TFPB와 TBP의 농도가 각각 0.02 M, 0.25 M인 케로센 용액을 사용하였다.

Fig. 23 ~ Fig. 26 에서 보는 바와 같이 각각의 이온이 리튬이온의 추출을 방해하여 추출효율을 급격히 저하시키는 것을 확인할 수 있었고, 이러한 결과로부터 해수 중의 다른 금속 이온은 리튬 이온의 용매추출 효율을 떨어뜨리는 것을 알 수 있다. 따라서 해수 내 리튬을 추출하는 공정에서 는 리튬이온의 용매 추출에 앞서 농축수의 전처리를 통해 추출에 방해되는 다른 이온들의 제거가 필수적임을 예측할 수 있다.





[Li⁺]₀=1.0ppm, pH=10.50, [TFPB]=0.02M, [TBP]=0.25M





[Li⁺]₀=1.0ppm, pH=10.50, [TFPB]=0.02M, [TBP]=0.25M



Fig. 25. Effect of the calcium concentration on the extraction efficiency of lithium ions in aqueous solution.

[Li⁺]₀=1.0ppm, pH=10.50, [TFPB]=0.02M, [TBP]=0.25M



Fig. 26. Effect of the magnesium concentration on the extraction efficiency of lithium ions in aqueous solution. [Li⁺]₀=1.0ppm, pH=10.50, [TFPB]=0.02M, [TBP]=0.25M

5. 결 론

해수 담수화 농축수 중의 리튬 이온의 선택적 추출 및 회수 공정 개발의 기초 연구로 수행된 본 연구에서 얻어진 결론들은 다음과 같이 요약될 수 있었다.

- 추출제로는 β-diketone과 Neutral ligand의 여러 가지 종류 중 공정의 최 소화와 비용을 고려하여 TFPB와 TBP의 농도를 0.02M, 0.25M로 혼합한 경우 시너지효과를 이용하여 수용액 중의 리튬 이온을 효과적으로 추출 할 수 있었으며, 유기용매로는 파라핀 계열의 케로센이 가장 효율적이었 다.
- 2. 리튬 이온 용매추출에서 리튬 이온 수용액의 pH가 증가할수록 추출효율
 은 증가하여 pH가 10.5 이상인 경우에는 97%이상의 추출효율을 나타 내었다.
- 3. 해수 농축수의 양을 비교하여 경제적인 방법으로 공정을 개발하기위해 추출액과 수용액의 부피 비를 조절하였을 때 추출액과 수용액의 부피 비가 증가할수록 추출효율이 낮아짐을 알 수 있었다. 추출액과 수용액 의 부피비가 1 : 2.5를 기점으로 80%미만의 추출효율을 보였다. 이는 리튬수용액의 부피가 커질수록 리튬이온의 양도 많아져 추출제의 한계 반응을 넘어선 것으로 판단된다.
- 4. 초기 리튬의 농도 역시 증가할수록 추출 효율이 낮아짐을 알 수 있는데
 10ppm의 초기농도의 리튬이온수용액의 추출효율은 97%였지만, 50ppm
 이상의 리튬이온 수용액의 추출효율은 50%미만으로 급격히 감소함을

알 수 있다. 이 역시 추출제가 한계반응물로써의 역할이 제한적임을 알 수 있다.

5. 실제 해수담수화 공정에서의 농축수와 같은 조건을 설정하기 위하여 해 수 중에 있는 마그네슘, 칼슘, 칼륨, 나트륨의 농도를 첨가한 리튬 이온 의 용매추출에서 모든 첨가된 이온이 리튬이온의 추출에 방해가 되어 추출효율이 감소하기 때문에 실제 적용 시 추출공정에 앞서 전처리를 통해 리튬을 제외한 금속 이온들을 필수적으로 제거해야 한다고 예측 된다.



6. REFERENCE

- [1] Kim, Y. I., Sim, G. J and Yu, H. S., "The supply of lithium in rare metals and the analysis of technology trend ", Korea Institute of Science and Technology Information, 1(2011).
- [2] Brian W.J., "2007 Minerals yearbook", U.S. Geological Survey Minerals Yearbook, Lithium(advance release), 441(2007).
- [3] Lee, J. C., "Current status in the recovery of metal value from seawater", The Korean society for geosystem engineering, 42(5), 513(2005).
- [4] Driscoll, M. J. and Best, F. R., "Progress toward the recovery of uranium from seawater", MIT Department of Nuclear Engineering USA, Report No. MIT NE, 256(1982).
- [5] Yangase, K., Yoshinage, T., Kawano, K. and Matsuoka, T., "The recovery of lithium from geothermal water in the hatchobaru area of Kyushu", Bull. Chem. Soc. Jpn., 56, 2490(1983).
- [6] Ooi, K., Miyai, Y., Katoh, S., and Abe, M., "Recovery of lithium from sea water", Bull. Soc. Sea Water Sci. Jpn., 42(5), 219(1989).
- [7] Lee, J. C. and Choi, S., "Solvent extraction of

pentachlorophenol (PCP) from PCP-treated wood", Korean Chem. Eng. Res., 44(2), 227(2006).

- [8] Burk, Maksymilian, "Gold silver and uranium from seas and oceans", 1st Ed. Ardor Publishing LA USA, 58(1989).
- [9] Schwochau, K., Astheimer, L., Schenk, H. J., and Witte, E. G.,
 "Probleme und ergebnisse der Ura-Gewinnung aus meerwasser," Chem. Ztg., 107(6), 177(1983).
- [10] Kanno, Masayoshi, "Present status of recovery systems for materials in solution," J. Nucl. Sci. Technol., 21(1), 1(1985).
- [11] Ooi, K., Miyai, Y., Katoh, S., and Abe, M., "Recovery of lithium from sea water", Bull. Soc. Sea Water Sci. Jpn., 42(5), 219(1989).
- [12] Yangase, K., Yoshinage, T., Kawano, K, and Matsuoka, T., "The recovery of lithium from geothermal water in the hatchobaru area of Kyushu", Bull. Chem. Soc. Jpn., 56, 2490(1983).
- [13] Mukai, H., Umetani, S. and Matsui, M., "The synergic extraction of rare Earth metals with ortho-substituted 1-Phenyl-3-methyl-4-aroyl-5-pyrazolones and T", Anal. Sci., 13, 145(1997).
- [14] Umetani, S., Kihara, S. and Matsui, M., "Adduct formation

properties of mono and bidentate phosphine oxide compounds in the liquid-liquid extraction of some divalent metals with 1-Phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone", Anal. Chim. Acta, 232, 293(1990).

- [15] Umetani, S. and Matsui, M., "Solvent extraction of alkaline earth metals with 4-Acyl-5-pyrazolones and Polydentate Phosphine Oxides", Anal. Chem., 64, 2288(1992).
- [16] Ohmiya, Y. and Sekine, T. Anal. Sci., 12, 249(1996).
- [17] Kolthoff, I. M, ; Elving, P. J. Treaties on Analytical Chemistry, 2nd Ed.; John Wiley Sons: U.S.A., 3, 478(1983).
- [18] Jeffery, G. H., Bassett, J., Mendhm, J. and Denny, R. C., "Vogel's textbook of quantitative chemical analysis", 5th Ed., Longman: England, U.K., 169(1989).
- [19] Noro, J. and Sekine, T., "Solvent extraction of anionic chelate complexes of Lanthanum(III), Europium(III), Lutetium(III), Scandium(III), and Indium(III) with 2-Thenoyltrifluoroacetone as Ion-Pairs with Tetrabutylammonium ions", Bull. Chem. Soc. Jpn., 65, 2729(1992).
- [20] Noro, J. and Sekine, T., "Effect of a Solvent on the Extraction of the Europium(III) 2-Thenoyltrifluoroacetonate anionic complex as ion-pairs with Tetrabutylammonium ions", Bull. Chem. Soc. Jpn.,

66, 450(1993).

- [21] Gajda, B. and Bogacki, M.B., phys. chem. problems of mineral processing., 41, 145(2007).
- [22] Sekine, T. and Dyrssen, D., Anal. Chim. Acta, 37, 217(1967).
- [23] Sekine, T., Takahashi, Y. and Ihara, N., "The distribution of 2-Thenoyltrifluoroacetone between several organic solvents and an aqueous solution and Its extraction of Sodium (I) into Methyl Isobutyl Ketone", Bull. Chem. Soc. Jpn., 46, 388(1973).
- [24] Sekine, T. and Saitou, T., "Association of β -diketones with trioctylphosphine oxide in solvent extraction systems", Bull. Chem. Soc. Jpn., 56, 700(1983).
- [25] Sekine, T., Thi Kim Dung, N. and Noro, J., "Solvent extraction of several divalent metal ions with benzoyltrifluoroacetone and 2-thenoyltrifluoroacetone into chloroform in the presence of tetrabutylammonium ions", Bull. Chem. Soc. Jpn., 2, 432(1994).
- [26] Sekine, T., Hokura, A. and Tanaka, I., Anal. Sci., 12, 747(1996).
- [27] Hokura, A. and Sekine, T., Anal. Sci., 13, 19(1997).
- [28] Takazawa, Y., Itabashi, H. and Kawamoto, H., Anal. Sci., 12(6), 985(1996).
- [29] Marvin, R. J., Douglas, P. F., Michael, C. and Norman, S. J. Am.,

Chem. Soc., 16, 2878(1971).

- [30] Machida, J., Shibata, J. and Nishimura, S., Technology Reports of Kansai Univ. Kansai, Jpn., 20(March), 61(1979).
- [31] Kim, Y. S., Choi, I. G., Choi, J. M and Lee, C. W., "Studies on Equilibria and Analytical Applications of Synergistic Solvent Extraction(II). Determination of Trace Lithium in Sea Water using TTA and TOPO ", Bull. Korean Chem. Soc., 21(9), 855(2000).
- [32] Ishimori, K., Imura, H. and Ohashi, K., "Effect of 1,10phenanthroline on the extraction and separation of lithium(I), sodium(I) and potassium(I) with thenoyltrifluoroacetone", Analytica Chimica Acta, 454, 241(2002).
- [33] Saeed, M. M. and Ahmed, M., Ali, A., "Mixed ligand complexation in the extraction of Dy(III) and Sm(III) with the HTTA-TBA synergic system", J. of radi&nuclear chem., 164(1), 1(1992).
- [34] Kim, Y. S., Choi, G. I. and Choi, J. M., "Chemical equilibrium and synergism for solvent extraction of trace lithium with thenoyl-trifluoroacetone in the presence of trioctylphosphine oxide", Bull. Korean Chem. Soc., 24(10), 1495(2003).
- [35] Lee, H. S. and Yoo, J. W., "Removal of polyaromatic hydrocarbons from scrap tires by solvent extraction", Kor J. Chem. Eng., 28(4), 1065(2011).

- [36] "Revised agenda of the statute regarding water quality standards or inspection of drinking water", Dep. of Env. Korea, 9(2001).
- [37] Lee, J. K., Jeong, S. G., Koo, S. J., Kim, S. Y., and Ju, C. S.,"Solvent extraction of Lithium ion in aqueous solution using TTA and TOPO", Kor J. Chem. Eng., 51(1), 53(2013).

