

공학석사학위논문

TTA와 TOPO를 이용한 수용액 중의
리튬이온 용매추출



2013년 2월

부경대학교 대학원

화학공학과

이전규

工学碩士學位論文

Thesis for the Degree of Master of Engineering

Solvent Extraction of Lithium Ion
from Aqueous Solutions Using
TTA and TOPO



by

Jeon Kyu Lee

Department of Chemical Engineering

The Graduate School

Pukyong National University

February 2013

공학석사학위논문

TTA와 TOPO를 이용한 수용액 중의
리튬이온 용매추출

지도교수 주창식

이 논문을 공학석사 학위논문으로 제출함

2013년 2월

부경대학교 대학원

화학공학과

이전규

Solvent Extraction of Lithium Ion from Aqueous Solutions Using TTA and TOPO

Advisor: Prof. Chang Sik Ju

by

Jeon Kyu Lee

A thesis submitted in partial fulfillment of the requirements
for the degree of

Master of Engineering

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

February 2013

이전규의 공학석사 학위논문을 인준함

2013年 2月



주 심 공학박사 홍 성 수 (印)

위 원 공학박사 임 준 혁 (印)

위 원 공학박사 주 창 식 (印)

목 차	i
표 목차(List of tables)	iii
그림 목차(List of figures)	iv
Abstract	vi
1. 서 론	1
2. 이 론	8
2.1. 용매추출법	8
2.1.1. 추출제의 종류와 특성	10
2.1.1.1. Acids and chelating acidic extractants	10
2.1.1.2. Anion extractants (anion exchanger)	11
2.1.1.3. Solvating extractants	12
2.1.2. Mixed - complex 생성	13
2.2. 혼합 추출제에 의한 용매추출 (TTA, TOPO)	14
2.3. 연속식 용매추출 공정	24

3. 실험	27
3.1. 사용시약	27
3.2. 실험방법	31
4. 결과 및 고찰	37
4.1. 추출제 및 유기용매의 영향	37
4.2. 수용액/추출액 비의 영향	44
4.3. 추출 pH의 영향	47
4.4. 염 첨가 영향	54
5. 결론	57
6. REFERENCE	58



List of Tables

Table 1. Concentration of metal ion and natural resources in seawater

Table 2. The types of β -diketone and neutral ligand

Table 3. Characteristics of extractants and lithium aqueous solution

Table 4. Characteristics of solvents

Table 5. Characteristics of bases

Table 6. Limited concentration of solvent in water



List of Figures

- Fig. 1. Lithium demand around the world
- Fig. 2. Income status of rare metals
- Fig. 3. The structure of β -diketone
- Fig. 4. The structure of extracted metal compounds from β -diketone and neutral ligand
- Fig. 5. Structure of (a) TTA (Thenoyltrifluoro acetone) and (b) TOPO (Trioctylphosphine oxide)
- Fig. 6. Structure combining TTA, TOPO and Li^+
- Fig. 7. A schematic diagram of continuous drop column for extracting rare metal from concentrated water
- Fig. 8. Solvent extraction process for producing Li_2CO_3
- Fig. 9. Schematic diagram of solvent extraction apparatus
- Fig. 10. Phase separation of aqueous solution and extracting solution in separatory funnel
- Fig. 11. Sampling of aqueous solution for concentration analysis
- Fig. 12. AA concentration analysis instrument
- Fig. 13. Flow chart of lithium solvent extraction
- Fig. 14. Effect of extractant concentration on distribution coefficient of lithium ion in aqueous solution
- Fig. 15. Effect of extractant concentration on extraction efficiency of lithium ion in aqueous solution

Fig. 16. Effect of organic solvent on distribution coefficient of lithium ion in aqueous solution

Fig. 17. Effect of organic solvent on extraction efficiency of lithium ion in aqueous solution

Fig. 18. Effect of the ratio of aqueous solution / extracting solution on distribution coefficient of lithium ion in aqueous solution

Fig. 19. Effect of the ratio of aqueous solution / extracting solution on extraction efficiency of lithium ion in aqueous solution

Fig. 20. Structure of HTTA and TTA^-

Fig. 21. Effect of pH on distribution coefficient of lithium ion in aqueous solution

Fig. 22. Effect of pH on the extraction efficiency of lithium ion in aqueous solution

Fig. 23. Effect of base type on distribution coefficient of lithium ion in aqueous solution

Fig. 24. Effect of base type on extraction efficiency of lithium ion in aqueous solution

Fig. 25. Effect of NaCl concentration on distribution coefficient of lithium ion in aqueous solution

Fig. 26. Effect of NaCl concentration on extraction efficiency of lithium ion in aqueous solution

TTA와 TOPO를 이용한 수용액 중의 리튬이온 용매추출

이 전 규

부 경 대 학 교 대 학 원 화 학 공 학 과

요 약

최근 우리나라 신전략광물로 지정된 희소금속 리튬은 노트북, 휴대폰, 전기자동차용 2차 전지의 핵심 금속으로 수요가 급격히 증가하여 탄산리튬의 가격은 매년 증가하고, 물량도 부족하여 국내 배터리 관련 업계의 심각한 위기감이 조성되고 있다. 최근 들어 육상광물자원이 고갈됨에 따라 대체 자원으로서 해수에 미량으로 존재하는 유용금속의 회수에 대한 관심이 높아지고 있다.

본 연구에서는 수용액에서 유용금속을 회수하는 방법으로 용매추출을 실시하였다. 용매추출은 유기와 무기화합물을 포함하는 물질들을 분리하고 정제하는데 필요한 중요한 방법으로 한 용액 중의 특정 성분을 두 용액 사이의 분배계수에 따라 분리한다. 그리고 반응을 동반하는 용매추출 분리 효과를 높이기 위해서 분리하고자 하는 성분과 효과적으로 반응하는 추출제를 사용하는 공정이다.

희소금속인 리튬을 추출하는 공정을 개발하기 위한 선행 연구로, 용매추출제 TTA와 TOPO를 사용하여 수용액 중의 리튬이온을 추출하는 연구를 수행하였다. 추출제의 농도, 유기용매의 종류, 추출액과 수용액의 비,

수용액의 pH 및 알칼리제 종류 등을 변화시키면서 리튬 이온의 용매추출에 미치는 영향을 조사하였다. 해수의 주요 성분인 염화나트륨의 첨가가 리튬 이온의 용매추출에 미치는 영향도 함께 조사하였다.

리튬 추출의 최적 조건은 추출제 농도는 TTA 0.02M, TOPO 0.04M, 유기 용매는 케로센, pH는 10.2 ~ 10.6이었으며, 수용액의 pH를 조절하는 알칼리제로는 암모니아 수용액을 사용한 경우 리튬이온의 추출효율이 90%이상으로 가장 높았다.

또한 염화나트륨을 첨가하여 리튬 용매추출을 진행한 결과 염화나트륨의 농도가 1.0M 첨가하였을 때 추출효율이 74.3%로 나타나 리튬이온의 추출을 방해하는 것을 알 수 있었다.



Solvent Extraction of Lithium Ion from Aqueous Solutions Using TTA and TOPO

Jeon Kyu Lee

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

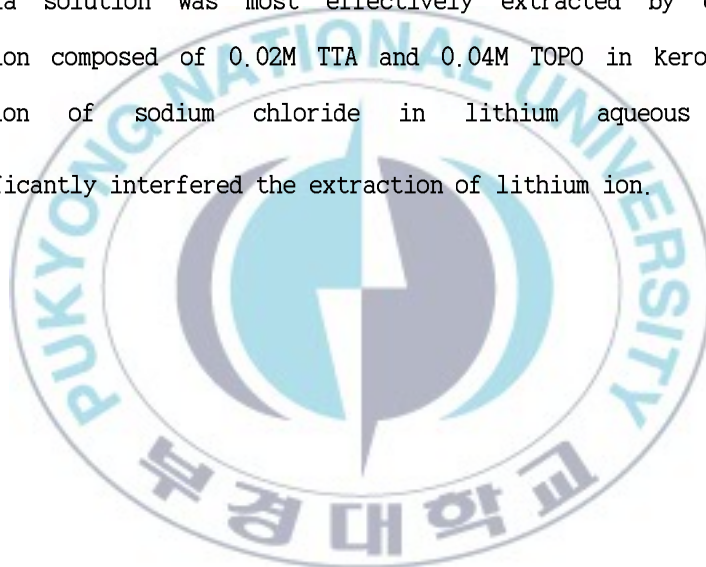
Abstract

Lithium, rare metal, specified by new strategy mineral is recently used by laptops, cell phones and secondary batteries for electric cars. So demand of lithium is rapidly increasing and the price of lithium carbonate is increasing every year. Because of the lack of volume, a domestic battery industry has become a serious crisis. According to depletion of onshore mineral resources, interest is growing in recovery of existing trace metals in seawater.

In this study, as a way to recover trace metals from aqueous solution, I studied on the solvent extraction. It is important ways to separate and refine substances including organic and inorganic compounds. So certain ingredients of one solution are separated between the two solutions depending on the distribution coefficient and solvent extraction is process using extractant which efficiently react with ingredients that I want to separate in order to increase efficiency of solvent extraction.

For the purpose of development of the extraction process of lithium ion, an experimental research on the solvent extraction of lithium ion from aqueous solutions was performed. The effects of operating parameters, such as concentration of extractant, ratio of extracting solution/aqueous solution, pH of aqueous solution, were examined. The effect of sodium chloride, the major component of sea water, was also examined.

Lithium ion in aqueous solutions of pH = 10.2 - 10.6 adjusted by ammonia solution was most effectively extracted by extracting solution composed of 0.02M TTA and 0.04M TOPO in kerosine. The addition of sodium chloride in lithium aqueous solution significantly interfered the extraction of lithium ion.



1. 서 론

최근 우리나라 신전략광물로 지정된 희소금속 리튬은 Fig. 1에서 나타낸 바와 같이 노트북, 휴대폰, 전기자동차용 2차 전지의 핵심 금속으로 수요가 급격히 증가하여 세계자원 전쟁의 핵으로 부상하고 있다[1]. 더욱이 무선 통신기기·캠코더·노트북과 같은 휴대용 전자제품의 보급 증대와 전기 자동차 하이브리드 자동차의 상용화로 2차 전지 시장의 확대에 따른 리튬 2차전지의 핵심재료로써 그 수요가 급증하고 있다. 리튬의 '경제성 있는 매장량'은 410만 톤으로 추정되고 있으며, 주요 산지는 칠레, 중국, 브라질, 캐나다, 호주 등이며 국내에는 육상 매장량이 전무하다. 이러한 이유로 탄산리튬의 수입 가격은 2005년 톤당 2,900달러에서 2008년 이후 6,000달러 이상으로 급등하고 있으며[2], Fig. 2에서 보는 바와 같이 탄산리튬의 수입량은 매년 증가하고, 물량도 부족하여 국내 배터리 관련 업계에 심각한 위기감이 조성되고 있다.

리튬의 수요를 충족시키기 위한 방안으로 폐 리튬 2차전지의 재활용과 해수로부터의 리튬 추출이 추진되고 있다. 폐 리튬 2차전지의 재활용은 미국, 일본, 스위스 등의 선진국에서 일부 이루어지고 있으나 국내에서는 고순도화 기술의 부족과 2차 환경오염의 문제점 등으로 아직 시도되고 있지 않은 실정이다.

21,280 ton 2008

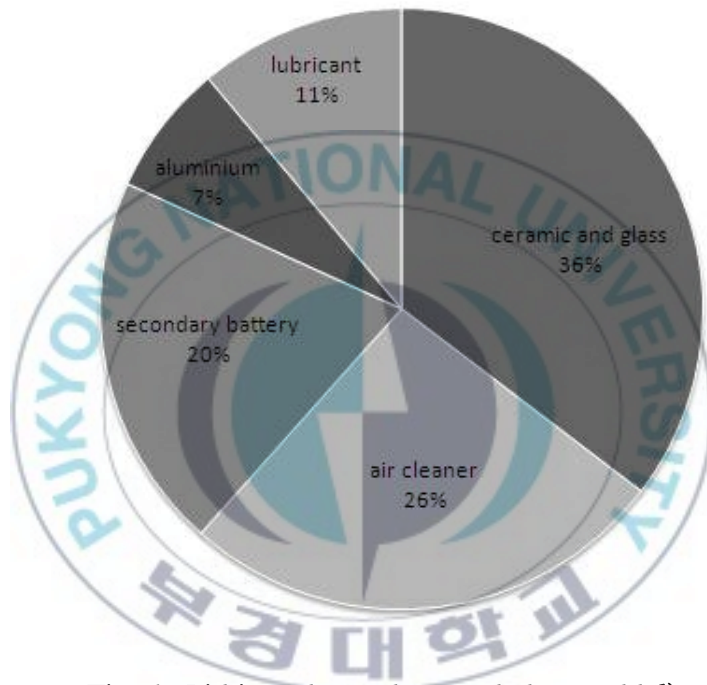


Fig. 1. Lithium demand around the world ¹⁾

1) 한국광물자원공사 (2008)

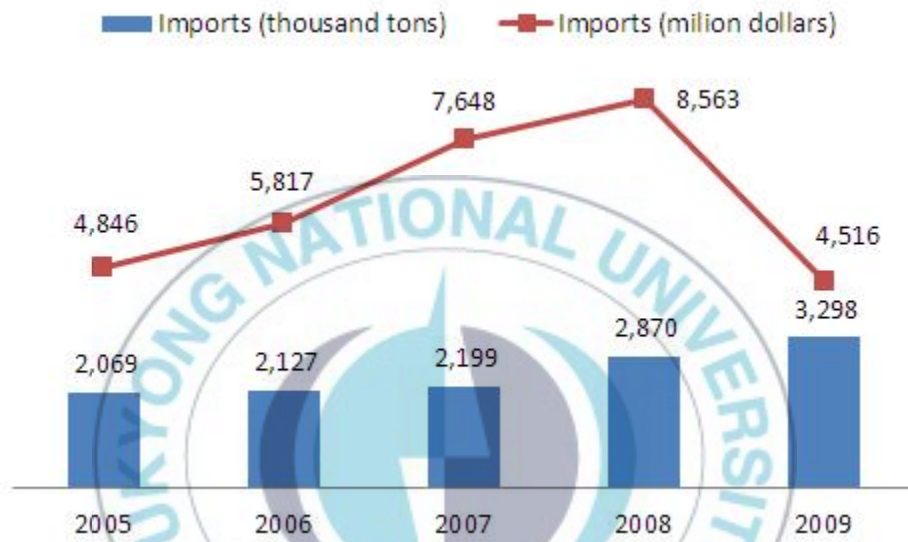


Fig. 2. Income status of rare metals ²⁾

2) 관세청 (2010)

해수 중에는 지구에 존재하는 거의 모든 원소들이 용존되어 있으며 용존 염의 양은 Table 1에 나타난 바와 같이 약 3.5%(35,000ppm)에 달한다. 주요 용존 성분들은 염소(Cl), 나트륨(Na), 황(S), 마그네슘(Mg), 칼슘(Ca), 칼륨(K), 탄소(C) 그리고 브롬(Br)으로서 전체 용존 성분의 99.7%를 차지하고 있다. 용존 성분들은 유리이온, 이온쌍 및 착이온의 형태로 존재하는데 $0.05 \mu\text{mol/L}$ 이하의 농도로 존재하는 원소들은 미량원소로 분류된다[3]. 해수 중 용존 성분들의 존재형태는 해수의 이온강도, pH 그리고 산화-환원전위 등에 의하여 결정되며 Lee는 해수 내 각각의 이온이 존재하는 형태를 보고하였다[4].

최근 들어 육상광물자원이 고갈됨에 따라 대체자원으로서 해수에 미량으로 존재하는 유용금속의 회수에 대한 관심이 높아지고 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[5]. 희소금속은 다양한 분야에 주원료로 사용되고 있으며, 이미 상용적으로 회수되고 있는 마그네슘과 브롬 외에도 루비듐(Rb), 리튬(Li), 스트론튬(Sr), 아이오딘(I) 등과 같은 미량원소들을 회수하는 경우에는 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 용존되어 있는 양이 너무 적어 경제성이 낮은 것으로 분석되었다[5].

Element	Type	Concentration (mg/L)	Total amount ($10^8 \times \text{ton}$)
Cl	Cl^-	19000	258400000
Na	Na^+	10500	142800000
Mg	Mg^{2+}	1350	18360000
S	SO_4^{2-} , NaSO_4^-	885	12036000
Ca	Ca^{2+}	400	5440000
K	K^+	380	5160800
Br	Br^-	65	884000
Sr	Sr^{2+}	8.0	108800
B	$\text{B(OH)}_3, \text{B(OH)}_4^-$	4.6	62560
Si	Si(OH)_4^-	3.0	40800
Li	Li^+	0.17	2312
Rb	Rb^+	0.12	1632
P	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
Mo	MoO_4^{2-}	0.01	136
Ni	Ni^{2+}	0.005	68
Cu	CuCO_3 , CuOH^+	0.003	41
U	$\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$	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
Co	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

Table 1. Concentration of metal ion and natural resources in seawater

Table 1에 나타낸 바와 같이 리튬은 해수에 0.17 mg/L 정도 용존되어 있는데, 전체 해수의 양을 1.36×10^{21} L로 추정하면 가채양은 무려 2,312억 톤에 달한다 [4]. 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[2]. 칠레는 1997년 이래 해수로부터 탄산리튬을 회수하고 있는 최대 생산국이며, 아르헨티나, 미국, 중국, 러시아 등도 연수로부터 리튬 화합물을 생산하고 있는 국가들이다. 광물자원에서부터 탄산리튬의 제조는 에너지 다소비형 화학공정을 수반하고 있기 때문에 해수에 대한 의존도가 한층 심화되고 있으며, 유일하게 중국이 리티아휘석(Spodumene, $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$)을 사용하여 탄산리튬을 생산하는 것으로 알려져 있다[2]. 한편 상업적으로 활용되고 있는 지열수 및 해수로부터 리튬을 회수하는 연구들이 보고되고 있다[6,7].

일본은 해수 중의 리튬과 우라늄을 중심으로 해양 용존 자원 추출기술의 실용화를 위하여 연구 및 투자를 가장 활발히 진행하고 있다. 해양 용존 자원을 추출하기 위한 흡착제의 양산체제는 이미 구축하였으나, 흡착제에 사용되는 폴리염화비닐의 환경오염 및 경제성 문제 때문에 아직 사업화가 이루어지지 못하고 있다. 이외에도 미국, 프랑스, 독일, 칠레 등에서도 관련 연구가 진행 중에 있다. 미국은 해수(brine)에서 리튬의 상업적 회수와 우라늄 추출용 흡착제 개발연구를 진행하고 있으며, 칠레의 경우 염호수로부터 리튬을 추출하여 생산하고 있다.

해수 중에 미량으로 존재하는 유용금속을 회수하고자 하는 많은 노력이 진행되고 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 부존자원이 빈약한 우리나라도 대체자원으로서 해양자원의 활용에 대한 연구를 시급히 추진해야 할 필요성이 있다.

해수담수화장치에서 배출되는 농축수는 유용금속을 회수할 수 있는 매우 유용한 자원이 될 수 있다. 농축수는 일반 해수에 비하여 유용금속의 함유량이 높을 뿐 아니라, 처리없이 바다로 배출되면 해양환경오염을 일으킬 가능성이 제기되고 있기 때문이다. 최근에는 우리나라에도 다수의 해수담수화시설이 다수 건설되고 있기 때문에, 농축수로부터 유용금속을 회수하고 배출수의 환경처리를 하는 것은 중요한 과제로 판단된다.

이에 본 연구에서는 해수담수화장치에서 배출되는 농축수로부터 리튬을 회수하는 공정을 개발하기 위한 기초 연구로, 수용액 중의 리튬 이온을 용매 추출하는 실험적 연구를 수행하였다. 용매추출 방법은 추출조건과 용매의 적절한 선택 및 추출방법에 따라 추출효과를 증진시킬 수 있다[8]. 용매추출 공정의 최적 조작 조건을 확립하고, 해수의 주성분인 염화나트륨이 리튬이온의 용매추출에 미치는 영향도 조사하였다.

2. 이 론

2.1 용매추출법 (Solvent extraction)

용매추출은 유기와 무기화합물을 포함하는 물질들을 분리하고 정제하는데 필요한 중요한 방법이다. 이 기술은 화학공업, 제약, 핵연료, 비철금속, 희유금속 및 희토류 금속의 분리와 정제 등 여러 분야에서 광범위하게 이용되고 있다. 특히 희토류의 분리·정제에 있어서 가장 경제적이고 효과적인 분리공정으로 용매추출공정이 널리 이용되고 있는데, 그 이유는 고전적인 방법(분별결정법, 산화환원법 등) 들과 비교하여 효율이 높고 조작이 간편하기 때문이다. 또한 이온교환 방법과 비교하여 생산량 대비 공정 조업비용이 저렴하고 조업 속도가 빠른 장점으로 인해 1970년대 이후부터 희토류의 용매추출에 의한 분리에 관한 연구와 응용은 빠르게 발전하였다. 그러나 용매추출공정은 다단공정이므로 최적의 공정조건을 확립하기 위해서는 batch test를 통한 기초데이터를 근거로 추론하기에는 많은 한계와 오차가 있으므로 이에 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 분리할 때 유기상(용매)을 사용하므로 일명 용매추출(solvent extraction)이라 한다. 그리고 반응을 동반하는 용매추출(solvent extraction with

reaction) 분리 효과를 높이기 위해서 분리하고자 하는 성분과 효과적으로 반응하는 추출제를 사용하는 공정이다.

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

추출제의 조건은

- 1) 유기상에 용해되고 수용액 상에 불용이어야 하고,
- 2) 특정 성분과 적당한 결합력으로 가역반응을 해야하며,
- 3) 화학적으로 안정하고 값이 싸야 한다.

용매추출에서 고려해야 할 것으로는 평형 분배계수 (equilibrium distribution coefficient), 추출제 계면 성질 (interfacial properties of extractant), 추출 속도 (kinetics)를 고려해야 한다.

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

2.1.1 추출제의 종류와 특성

2.1.1.1 Acids and chelating acidic extractants

예 : carboxylic acid(naphthenic acid, versatic acid 등)

alkylphosphoric acid (di-2-ethylhexylphosphoric acid 등)

sulfonic acid (dinonylnaphthalene sulfonic acid 등)

산성 추출제는 유기상에서 금속 이온과 반응하여 neutral complex를 형성한다.



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, 추출제와 금속 이온 사이의 실제 양론비 n은 다음 분배계수식을 바탕으로

$$\log D = \log K + n \text{pH} + n \log[RH] \quad (2)$$

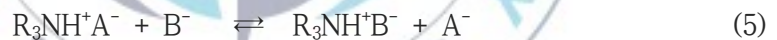
추출제의 농도가 일정할 때 log D : pH의 plot을 그리고 pH가 일정할 때 log D : log[RH]의 plot 기울기에서 구한다.

2.1.1.2 Anion extractants (anion exchanger)

일반적으로 primary, secondary, tertiary high molecular weight amine의 protonated form과 quaternary compound들이다. 추출제 거동으로 quaternary ammonium salts는 아래와 같이 음이온을 교환한다.



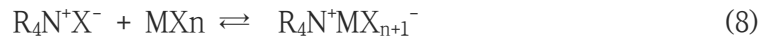
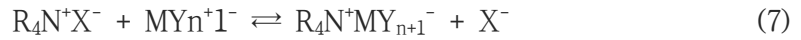
primary, secondary, tertiary amine은 음이온 교환 전에 아래와 같이 protonation을 한다.



amine의 농도가 크면 유기상에서 aggregation을 일으킨다.



금속이온의 추출은 anion 교환반응이나 부가반응에 의해 진행된다.



controlling factor는 수용액 상의 X^- 이온 농도와 hydrated metal ion 종류($MX^{(n-1)+}$, $MX_2^{(n-2)+}$, ..., MX_n , MX_{n+1}^- 등)이다.

X^- 의 농도가 높으면 부가반응이, 낮으면 치환반응이 추가된다.

2.1.1.3 Solvating extractants

산소 원자를 포함하는 유기용매에 의한 추출을 말한다.

예 : tributylphosphate (TBP)

methyl isobutyl ketone (MIBK)



2.1.2 Mixed - complex 생성

금속이온 추출에서는 두 가지 이상의 추출제를 혼합 사용하여 금속이온과 mixed complex를 형성시키면, 추출제를 각기 사용한 것의 합보다 나은 추출 효과를 나타내는 경우가 있다. 이를 synergism이라 한다. antisynergism을 나타내는 경우도 있다.

예 : acid extractant + neutral donor molecules

aliphatic α hydroxyoxime(LIX 63) + various carboxylic acids or phosphoric acids

two acidic extractants

dinonylnaphthalene sulfonic acid(DNNSA) +

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



2.2 혼합 추출제에 의한 용매추출 (TTA, TOPO)

용매추출 기술은 다양한 이온들이 용해되어 있는 해수에서 리튬의 분리 농도를 결정하는 방법을 연구되었다[9,10]. 리튬화합물의 효과적인 결합을 위해 β -diketone와 neutral ligands를 사용하였다. β -diketone은 Fig. 3 과 같은 구조를 가지고 있으며 다양한 금속이온이 Fig. 4 와 같이 화합물을 생성하며 용매추출이 이루어진다.

추출제 β -diketone와 neutral ligands는 선행된 연구를 살펴보면 다음과 같다. Sekin 등은 CCl_4 유기용매하에 β -diketone인 benzoyltrifluoroacetone (BFA)와 Neutral ligands인 TOPO, tetrabutylammonium ion(TBA^+)를 이용하여 알칼리 금속 추출의 시너지효과를 보았다[11,12]. Mukai 등은 β -diketone인 benzoylpyrazolone를 단독으로 사용하여 알칼리금속을 용매추출 하였고 [13], benzoylpyrazolone과 neutral ligand인 TOPO[14], Benzoylpyrazolone과 다양한 neutral ligand [15,16]와 함께 사용하여 알칼리금속을 용매추출의 시너지 효과를 보았다. Ohmiya 등은 β -diketone인 TBA와 neutral regand인 TOPO를 chloroform 존재하에 Ag^+ 용매추출에 시너지 효과를 얻었으며[17], Sekin 등은 isopropyltropolone, TOPO를 유기용매 chloroform을 사용하여 Cu, Ni, Zn 외 6가지 금속을 추출하였다[18]. Table 2 에는 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 얻으므로 본 연구에서는 β -diketone인 2-thenoyltrifluoroacetone (TTA)와 neutral regand인 tri-n-octylphosphine oxide(TOPO)를 사용하여 리튬이온 용매추출을 진행하였다.



Fig. 3. The structure of β -diketone

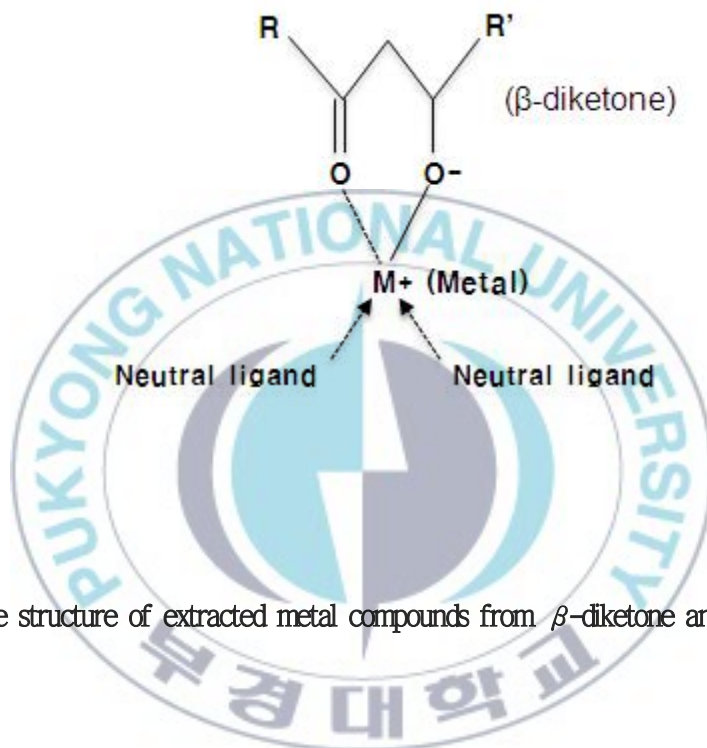


Fig. 4. The structure of extracted metal compounds from β -diketone and neutral ligand

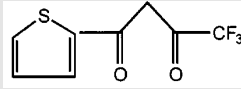
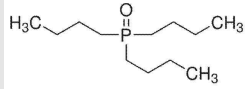
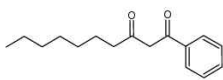
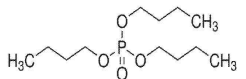
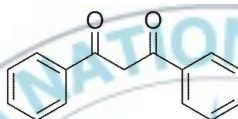
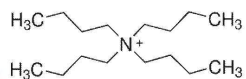
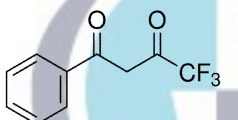
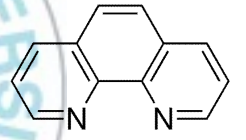
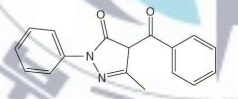
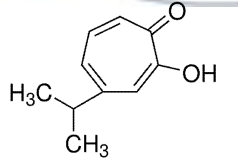
β -diketone	Neutral ligand
2-thienyltrifluoro acetone (TTA) 	trioctylphosphine oxide (TOPO) 
1-benzoyl-2-nonanone (LIX 54) 	Tributyl phosphate (TBP) 
1,3-Diphenyl-1,3-propanedione (HDBM) 	Tetrabutylammonium ion (TBA ⁺) 
1-Phenyl-1,3-butanedione (BFA) 	1,10-Phenanthroline (Phen) 
1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone (HPMBP) 	
isopropyltropolone (β -Thujaplicin) 	

Table 2. The types of β -diketone and neutral ligand

전술한 바와 같이 금속이온들은 다양한 β -diketone과 neutral ligand를 사용함으로써 광범위하게 연구해왔다. 일반적으로, 시너지 효과는 유기상에 중간생성물, β -diketone, neutral ligands 사이의 결합을 통해 기인하였다.

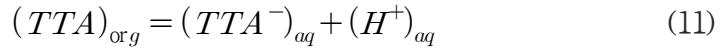
1994년 Calvin과 Wilson에 의해 TTA는 킬레이트제로 neptunium과 plutonium과 같은 란탄 계열 원소 추출에 널리 사용되었다[18,19]. TTA가 금속이온 추출향상에 시너지효과를 주는 neutral ligand로는 TOPO 또는 TBA⁺ 이 있다. Noro와 그의 동료들은 TTA와 TBA⁺를 사용하여 lanthanide를 추출하는데 시너지효과를 보았고 분배계수와 평형상수를 나타내었다 [20,21]. Sekine과 동료들은 TTA와 TOPO 또는 TBA⁺를 이용하여 몇몇 원소들을 추출하였고[22-25], 최근에 Sekine과 Hokura는 TTA와 TOPO와 금속이온의 혼합형태의 반응을 측정하여 조사하였다[26,27]. Takazawa는 TTA와 TOPO를 사용하여 추출이 급격히 되는 지점의 엔탈피변화를 측정하였고[28], Jaffe 등은 TTA로 Ni, Cu, Co, iron 용매추출에서 혼합메카니즘, 평형상수와 반응속도상수를 연구하였다[29]. 또한 Machida와 동료들은 TTA와 TOPO를 사용하여 리튬 추출하는데 유기용매의 영향을 조사하였고[30], 해수 내 다양한 이온들이 리튬추출에 방해하는 요소를 연구하였다[31].

TTA는 킬레이트제로 사용되는 β -diketone으로서, Fig. 5 (a)에 나타낸 바와 같이 R₁과 R₂가 2-thenoyl과 CF₃로 치환된 구조를 갖고 있다. TTA는 이 두 치환기의 영향으로 산성이 증가한다. 산성이 높은 TTA는 나트륨이온, 칼륨이온, 리튬이온과 같은 1가 양이온들을 효과적으로 용매추출하는 것으로 보고되고 있다[32].

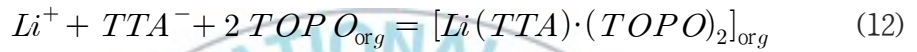
TTA와 혼합 사용하면 금속이온 추출에 시너지효과를 주는 이온쌍 첨가물로는 TOPO[33] 또는 TBA⁺[34]가 있다. 본 연구에서는 TOPO를 TTA와 혼합 사용하여 리튬이온 추출의 시너지 효과를 얻고자 하였다. β -diketone인 TTA와 neutral ligand인 TOPO는 리튬 이온과의 추출반응을 통하여 리튬 이온을 추출한다. 이 추출반응은 TTA 1분자, 리튬이온 1분자, TOPO 2분자가 Fig. 6 과 같이 결합하여 유기금속화합물을 생성하는 방식으로 진행되는 것으로 알려져 있다[35].



TTA는 TTA^- 와 H^+ 으로



Li^+ 과 TTA, TOPO의 결합을 보면



Li^+ 추출 반응상수는

$$K_{ex} = \frac{[Li(TTA) \cdot (TOPO)_2]_{org}}{[Li^+][TTA^-][TOPO]_{org}^2} \quad (13)$$

$$K_{ex} = \frac{D_s}{[TTA^-][TOPO]_{org}^2} \quad (14)$$

$$\log K_{ex} = \log D_s - \log [TTA^-] - 2 \log [TOPO]_{org} \quad (15)$$

Li⁺ 추출 분배계수는

$$D_s = \frac{[Li(TTA) \cdot (TOPO)_2]_{org}}{[Li^+]} \quad (16)$$

$$\log D_s = \log [Li(TTA) \cdot (TOPO)_2]_{org} - \log [Li^+] \quad (17)$$

Li⁺ 추출효율은

$$Extraction\ efficiency(\%) = \frac{[Li(TTA) \cdot (TOPO)_2]_{org}}{[Li^+]_0} \times 100 \quad (18)$$



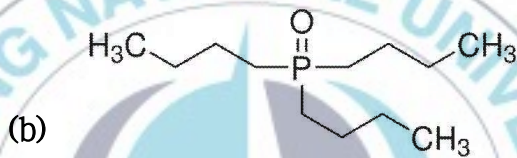
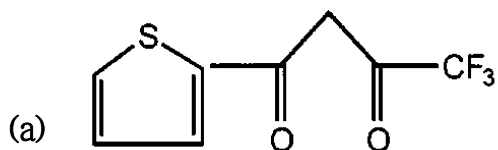


Fig. 5. Structure of (a) TTA (Thenoyltrifluoro acetone) and (b) TOPO (Trioctylphosphine oxide)

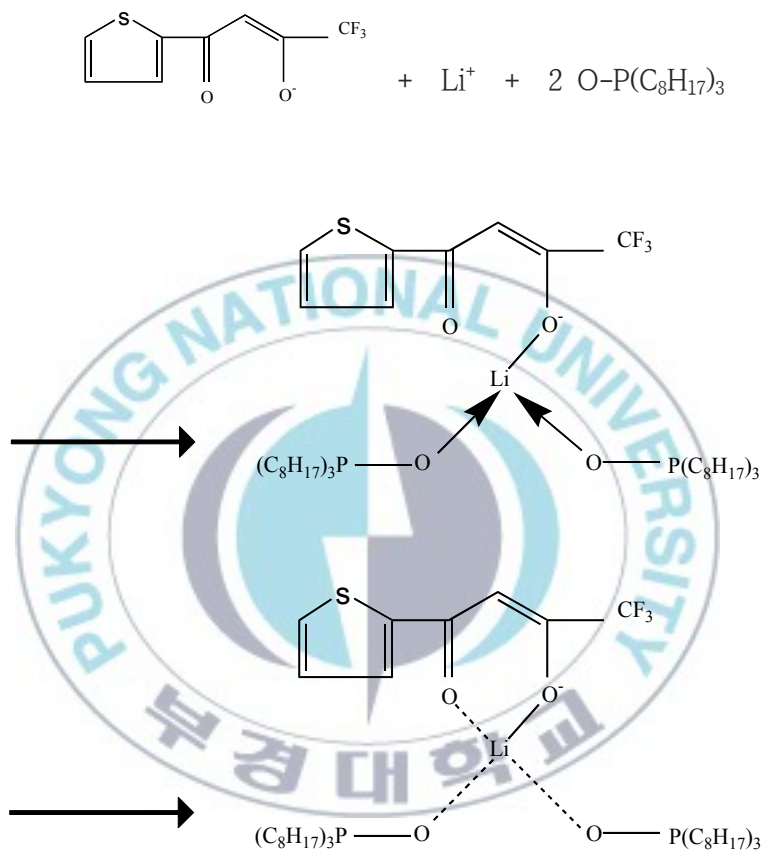


Fig. 6. Structure combining TTA, TOPO and Li⁺

2.3 연속식 용매추출 공정

용매추출장치는 혼합조와 분리조를 사용하는 회분방식과 연속식의 액적탑 방식 등이 있다. 회소금속을 연속적으로 용매추출하는 공정은 Fig. 7에 나타내었다. 추출부와 회수부 두 개의 액적탑을 이용하여 회소금속을 회수되며 추출부에서는 회소금속 수용액이 채워진 상태에서 유기용매와 추출제가 첨가된 혼합액을 액적상태로 공급하는 형식으로 추출이 진행된다. 추출부에서 회소금속이 추출되면 비중 차이로 인해 상분리가 되고 저장조를 거쳐 회수부로 들어가게 된다. 회수부에서는 회수액으로 산 수용액을 사용하여 혼합액에 추출된 회소금속을 다시 산 수용액으로 회수한다. 이 때 사용하고 남은 유기용매와 추출제의 혼합액은 추출부로 재사용된다.

이러한 공정을 토대로 탄산리튬 제조공정은 Fig. 8에 나타내었다. 탄산리튬 제조공정은 크게 리튬 용매추출공정, 산 회수공정, 탄산리튬 결정화공정 세 단계로 나뉘어 리튬수용액에서 회수된 리튬을 탄산리튬으로 생산하게 된다.

본 연구에서는 Fig. 8에 나타난 세 가지 공정 중 리튬 용매추출공정의 추출제의 농도, 유기용매의 종류, pH, 염 첨가 영향 등 다양한 조작조건을 확립하는데 초점을 맞추어 연구를 진행하였다.

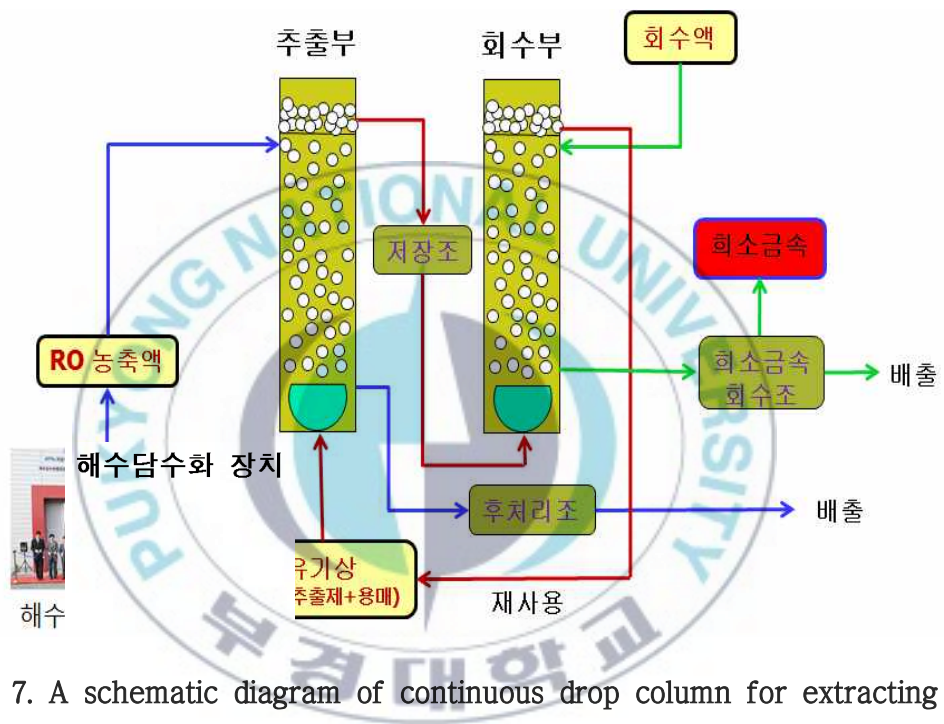


Fig. 7. A schematic diagram of continuous drop column for extracting rare metal from concentrated water

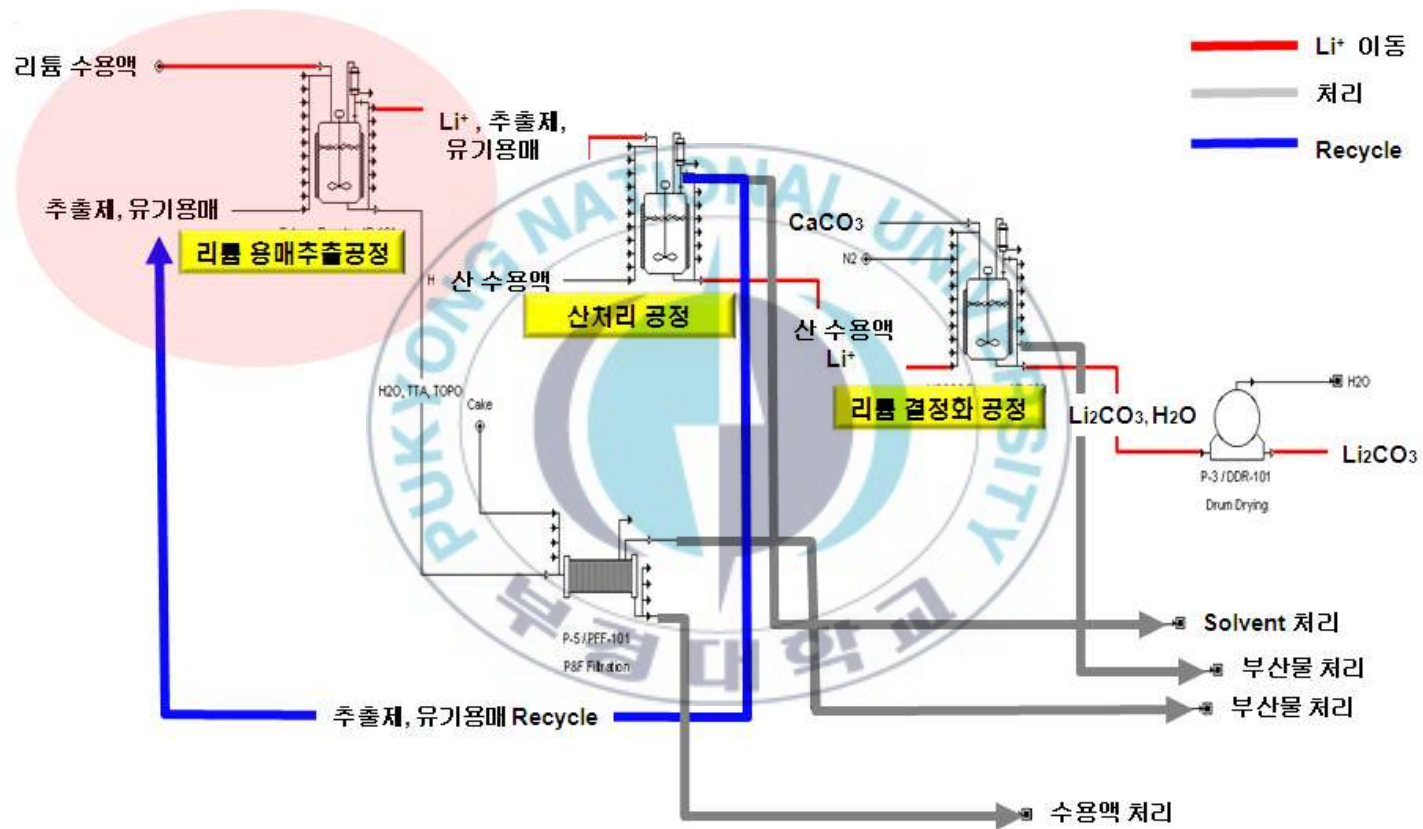


Fig. 8. Solvent extraction process for producing Li₂CO₃

3. 실험

3.1 사용시약

본 연구에서 추출제로는 Table 3 과 같이 thenoyltrifluoro acetone (TTA, Aldrich Co.)과 trioctylphosphine oxide (TOPO, Aldrich Co.)를 사용하였고, 유기용매로는 Table 4 와 같이 케로센(Aldrich Co.), m-크실렌, 벤젠, 톨루엔, 헥산(Junsei Co.)을 각각 사용하였다. Table 5 와 같이 알카리 물질은 NH_4OH , NaOH , KOH (Junsei Co.)을 사용하였고, 리튬 수용액의 제조에는 Table 3 과 같이 1.0 wt% 염산이 함유된 1000 mg/L 리튬 표준 용액(Aldrich Co.)을 사용하였다.

Extractant	TTA	FORMULA	$C_8H_5F_3O_2S$
		Molecular weight	222.18 g/g-mol
		SUBSTANCE	2-thenoyltrifluoro acetone (99%)
		Manufacturing Company	Aldrich Co.
Extractant	TOPO	FORMULA	$[CH_3(CH_2)_7]_3PO$
		Molecular weight	386.63 g/g-mol
		SUBSTANCE	Trioctylphosphine oxide (90%)
		Manufacturing Company	Aldrich Co.
Lithium standard solution		FORMULA	Li
		Molecular weight	6.941 g/g-mol
		SUBSTANCE	Lithium atomic absorption standard solution (1,000 μ g/mL Li in 1 wt. % HCl)
		Manufacturing Company	Aldrich Co.

Table 3. Characteristics of extractants and lithium aqueous solution

Solvent	Kerosene	FORMULA Molecular weight SUBSTANCE Manufacturing Company	- - Kerosene Aldrich Co.
	m-Xylene	FORMULA Molecular weight SUBSTANCE Manufacturing Company	$C_6H_4(CH_3)_2$ 106.17 g/g-mol m-Xylene (98.5%) Junsei Co.
	Benzene	FORMULA Molecular weight SUBSTANCE Manufacturing Company	C_6H_6 78.11 g/g-mol Benzene Junsei Co.
	Toluene	FORMULA Molecular weight SUBSTANCE Manufacturing Company	$C_6H_5CH_3$ 92.14 g/g-mol Toluene (99.5%) Junsei Co.
	Hexane	FORMULA Molecular weight SUBSTANCE Manufacturing Company	$CH_3(CH_2)_4CH_3$ 86.18 g/g-mol Hexane (99.5%) Junsei Co.

Table 4. Characteristics of solvents

Base	NH ₄ OH	FORMULA Molecular weight SUBSTANCE Manufacturing Company	NH ₄ OH 35.05 g/g-mol Ammonia aqueous (28.0~30.0%) Junsei Co.
	NaOH	FORMULA Molecular weight SUBSTANCE Manufacturing Company	NaOH 40.00 g/g-mol Sodium hydroxide (98%) Junsei Co.
	KOH	FORMULA Molecular weight SUBSTANCE Manufacturing Company	KOH 56.11 g/g-mol Potassium hydroxide (85%) Junsei Co.

Table 5. Characteristics of bases

3.2 실험방법

추출액은 유기용매인 케로센, m-크실렌, 벤젠, 톨루엔, 헥산에 TTA와 TOPO를 0.02M과 0.04M로 혼합한 후, 마그네틱 바를 이용하여 약 30분간 충분히 교반하여 용해시킨 후 제조하였다. 리튬 수용액은 1000mg/L 리튬 표준용액을 희석하여 1.0mg/L로 만든 후, 3종류의 알카리 물질 NH_4OH , NaOH , KOH 를 사용하여 pH를 9.0 ~ 13.0으로 조절하여 제조하였다.

용매추출실험은 Fig. 9에 나타낸 바와 같은 Batch 용매추출장치를 이용하여 수행하였다. 용매추출장치에 추출액과 리튬 수용액을 일정 비율로 혼합한 후, 마그네틱바를 사용하여 60분간 교반하면서 추출을 진행하였다. 추출이 완료되면 Fig. 10과 같이 separatory funnel을 사용하여 약 60분간 두 상을 분리시켰다. 상분리가 완료되면 Fig. 11과 같이 수용액을 약 10mL 정도를 채취하여 Fig. 12의 Flame-AAS (AAAnalyst 300, Perkin-Elmer Co.)를 사용하여 리튬의 흡광도를 측정하는 방법으로 리튬이온의 농도를 결정하였다. AA장치의 리튬 미량농도를 측정하는데 있어 리튬 농도 검량선이 필요하다. 실험범위가 1.0ppm 이하로 측정되므로 0.0, 0.3, 0.6, 0.9ppm의 리튬농도 샘플로 검량선을 작성한 뒤 정확한 리튬이온의 미량농도를 측정하였다. 실험 Flow chart는 Fig. 13에 나타내었다.

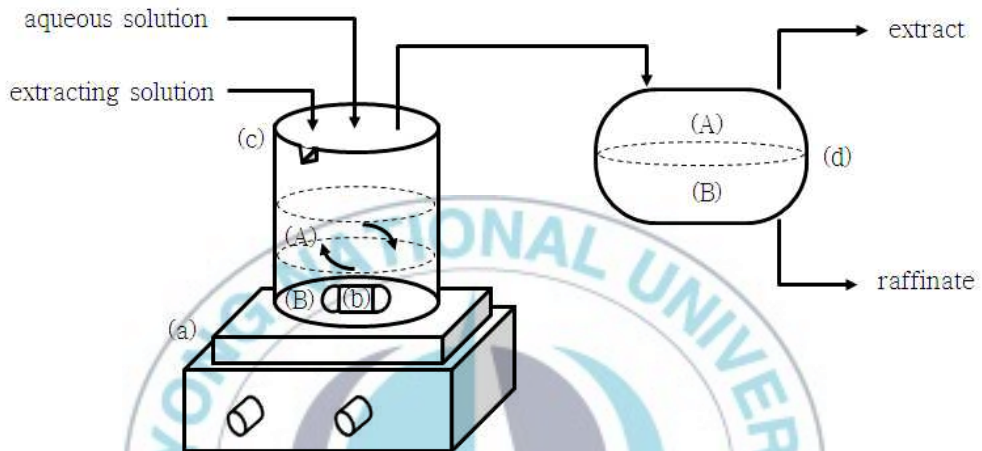


Fig. 9. Schematic diagram of solvent extraction apparatus

(A) extracting solution (B) aqueous solution,

(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. Sampling of aqueous solution for concentration analysis

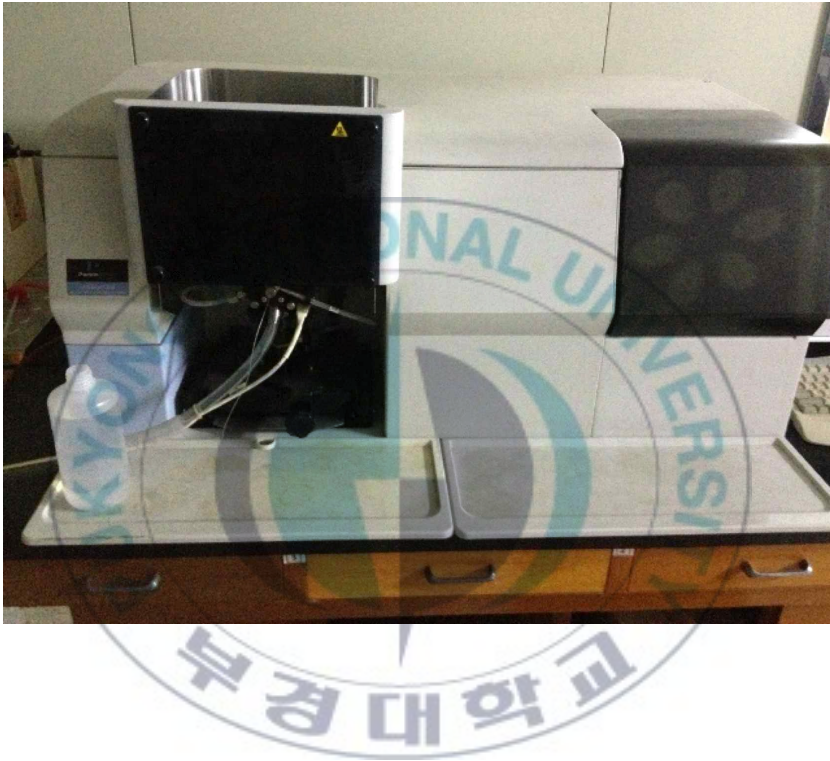


Fig. 12. AA concentration analysis instrument

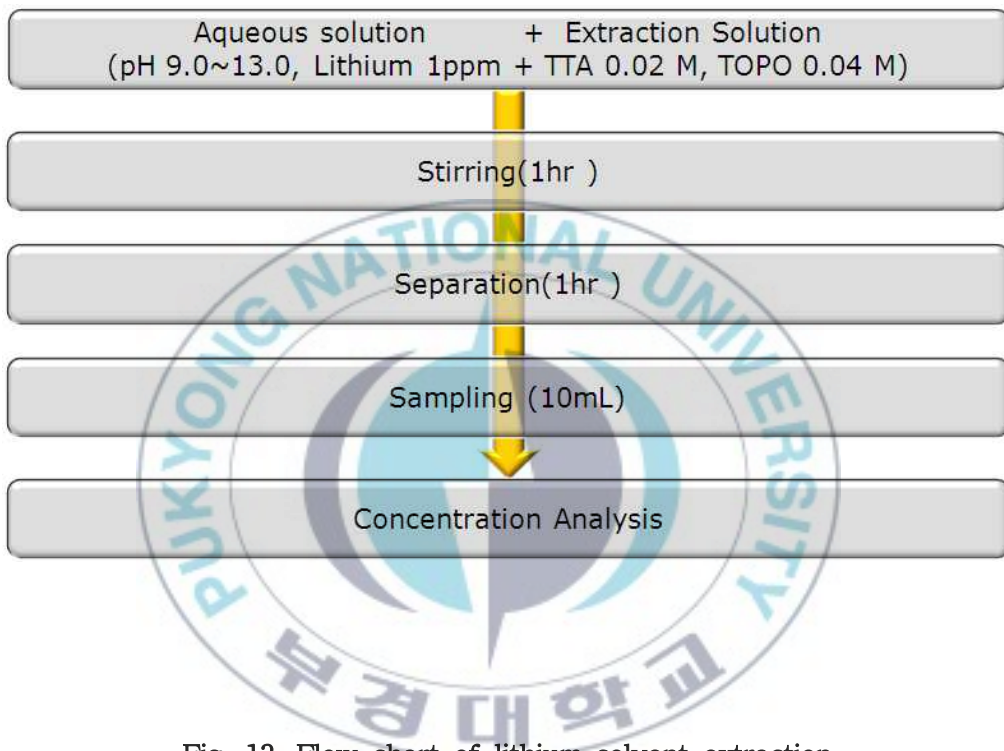


Fig. 13. Flow chart of lithium solvent extraction

4. 결과 및 고찰

4.1 추출제 및 유기용매의 영향

본 연구에서는 수용액 중의 리튬 이온을 추출하는 최적의 추출액을 선정하기 위하여, 먼저 각 추출제의 최적 농도를 결정하는 실험을 수행하였다. 리튬 이온의 초기농도를 1.0 ppm으로 고정하고, 추출제 TTA의 농도를 0.005, 0.007, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04 M로 변화시켜 추출제의 농도가 리튬 이온의 추출에 미치는 영향을 조사하였다. 이 때, 각각의 경우 TOPO의 농도는 TTA 농도의 2배였고, 추출액과 리튬 수용액의 부피비는 1 : 1이었다. 추출제를 희석시킨 유기용매로는 케로센을 사용하였고, 수용액의 pH는 10.21로 조절하였다.

Fig. 14 에서 보면 TTA의 농도가 0.005 ~ 0.04 M로 변화할 때 식 (17) 과 같이 계산된 분배계수는 $\text{Log}(D_s)$ 는 0.58 ~ 1.85로 증가하고, Fig. 15 에 나타낸 바와 같이 식 (18) 로 계산된 추출효율은 추출제의 농도가 증가함에 따라 전반적으로 증가하는 것을 알 수 있다. TTA의 농도가 0.04 M(TOPO의 농도는 0.08 M)인 경우에는 추출효율이 98.62 %까지 증가하지만, TTA의 농도가 0.02 M 이상인 영역에서는 추출제의 농도 증가에 따른 추출효율의 증가 속도가 크게 감소하는 것으로 나타났다. 이러한 실험 결과와 추출 공정의 경제성을 고려하면, 1 ppm의 리튬 수용액으로부터 동일한 부피의 추출액을 사용하여 리튬 이온을 추출할 경우 추출제 최적 농도는 TTA 0.02 M, TOPO 0.04 M라는 결론을 얻을 수 있었다.

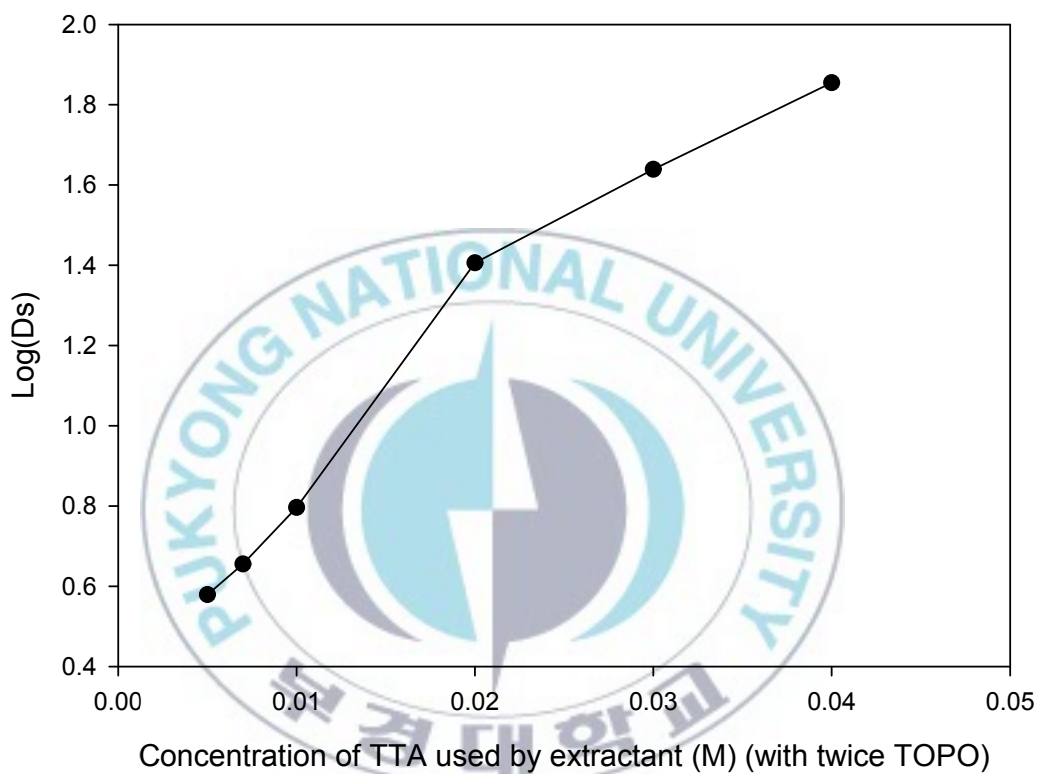


Fig. 14. Effect of extractant concentration on distribution coefficient of lithium ion in aqueous solution.

$[Li^+]_0=1.0$ ppm, pH=10.21, [TTA] : [TOPO] = 1 : 2

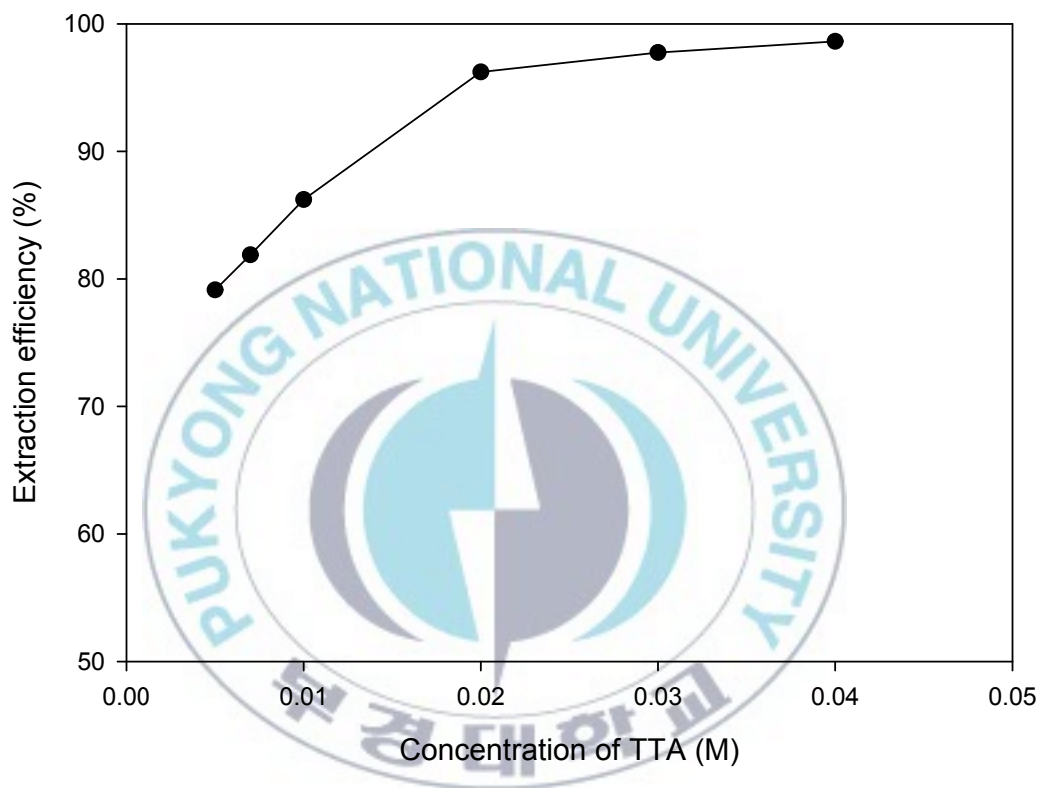


Fig. 15. Effect of extractant concentration on extraction efficiency of lithium ion in aqueous solution.

$[Li^+]_0=1.0$ ppm, pH=10.21, [TTA] : [TOPO] = 1 : 2

추출제를 희석시켜 추출액을 제조하는 유기용매가 리튬 이온의 용매추출에 미치는 영향을 조사하였다. 본 연구에서 사용한 유기용매는 아로마틱 계열의 벤젠, m-자이렌, 톨루엔과 파라핀계열의 케로센, 헥산을 사용하였다. Fig. 15의 결과를 고려하여 추출액 중의 TTA와 TOPO의 농도를 각각 0.02 M과 0.04 M로 하고, 리튬 수용액의 pH는 10.75로 조절하여 리튬 이온 추출을 행하였다.

Fig. 16을 보면 벤젠의 경우 $\text{Log}(D_s)$ 는 1.14, m-크실렌은 1.34, 톨루엔은 1.23, 케로센은 2.52, 헥산은 3.00으로 나타나 분배계수는 헥산이 가장 높게 나타났다. 또한 Fig. 17에 나타낸 바와 같이 5종의 유기용매 모두에서 추출효율은 90% 이상으로 양호하였으나, 아로마틱 계열인 벤젠, m-크실렌, 톨루엔을 사용한 경우의 추출효율이 파라핀계열의 케로센이나 헥산을 사용한 경우보다 다소 낮게 나타나는 것을 알 수 있다.

하지만 수용액 중의 금속 이온을 용매추출하는 공정에서 유기용매를 선정할 때는 추출효율 이외에도 공정 배출수 중의 잔류 유기물이 환경에 미치는 영향도 고려해야한다[36]. 본 연구에서 사용한 각 유기용매별 수질 기준 제한농도는 Table 6에 나타낸 바와 같이 벤젠의 경우 0.01 mg/L, 톨루엔은 0.70 mg/L, m-크실렌은 0.50 mg/L, 헥산의 경우에도 0.18 mg/L로 매우 낮은 수치를 나타내고 있다[37]. 그러나 케로센의 경우 리튬 용매 추출에서 99% 이상의 추출효율을 보이면서도, 수질 기준 제한농도가 1.00 mg/L로 낮아[24] 추출액을 제조하는 유기용매로 가장 적합하다는 결론을 얻었다.

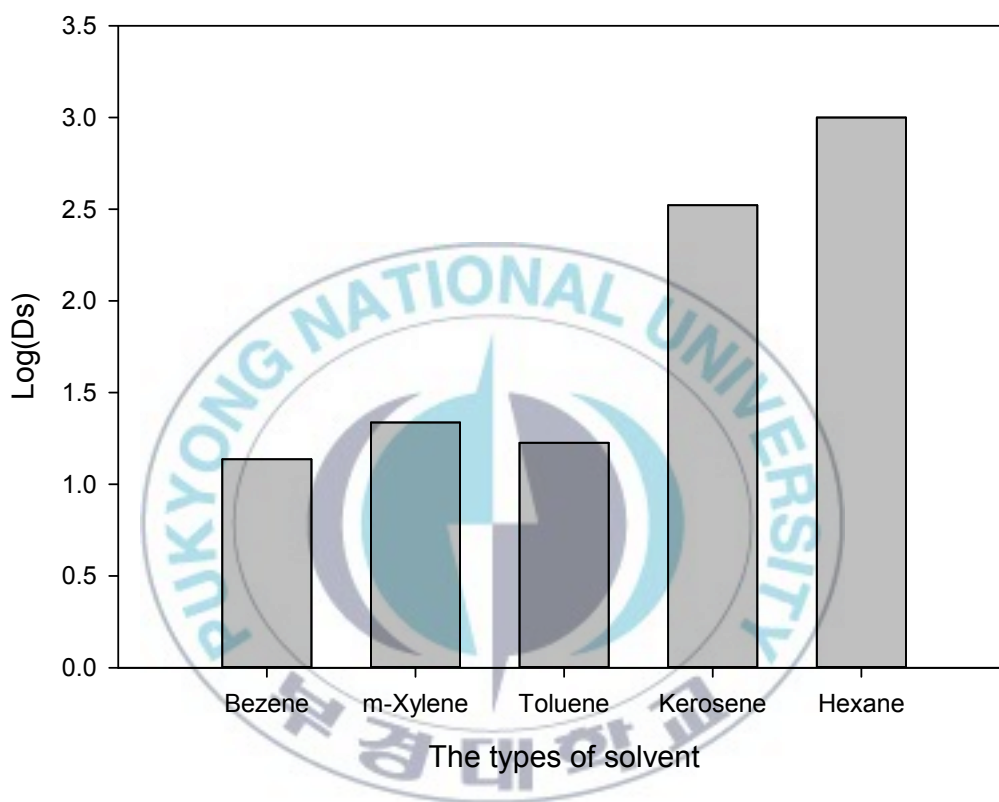


Fig. 16. Effect of organic solvent on distribution coefficient of lithium ion in aqueous solution.

$[Li^+]_0=1.0\text{ppm}$, $\text{pH}=10.75$, $[\text{TTA}]=0.02\text{M}$, $[\text{TOPO}]=0.04\text{M}$

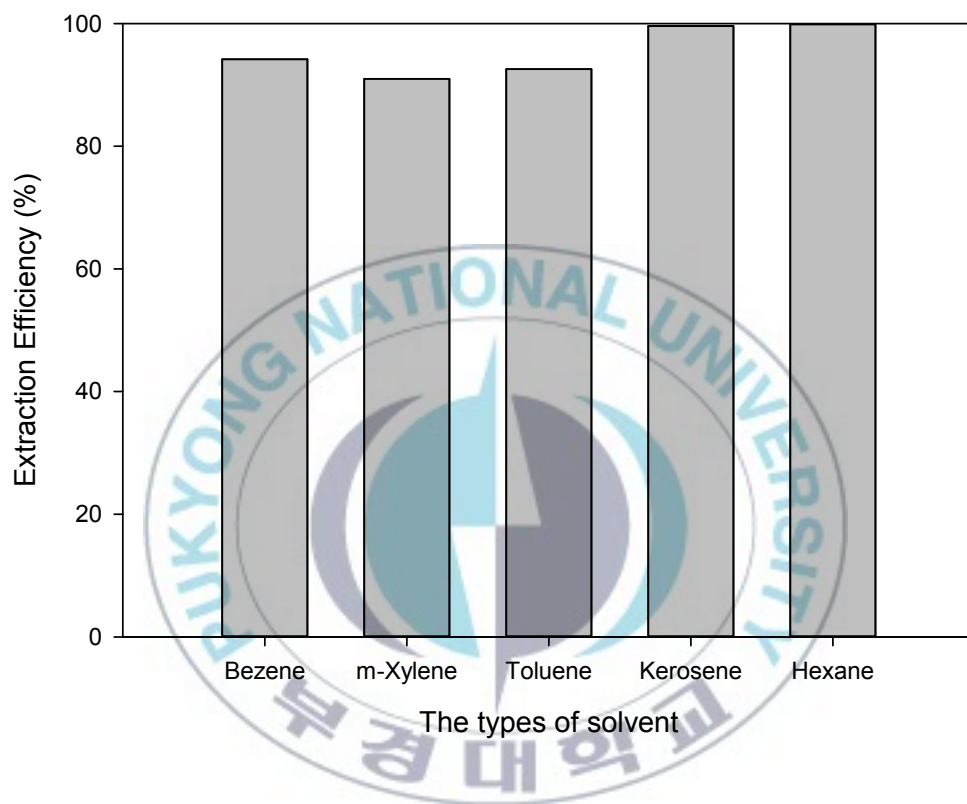


Fig. 17. Effect of organic solvent on extraction efficiency of lithium ion in aqueous solution.

$[\text{Li}^+]_0=1.0\text{ppm}$, $\text{pH}=10.75$, $[\text{TTA}]=0.02\text{M}$, $[\text{TOPO}]=0.04\text{M}$

Solvent	Standard
1. Phenol	0.005mg/ l under
2. Diazinon	0.02mg/ l under
3. Parathion	0.06mg/ l under
4. Fenitrothion	0.04mg/ l under
5. Carbaryl	0.07mg/ l under
6. 1.1.1-Trichloroethane	0.1mg/ l under
7. PCE	0.01mg/ l under
8. TCE	0.03mg/ l under
9. Dichloro methane	0.02mg/ l under
10. Benzene	0.01mg/ l under
11. Toluene	0.7mg/ l under
12. Ethyle benzene	0.3mg/ l under
13. Xylene	0.5mg/ l under
14. 1.1-Dichloroethylene	0.03mg/ l under
15. Carbon tetrachloride	0.002mg/ l under
16. 1,2-Dibromo-3-chloropropane	0.003mg/ l under
17. Ethylene dibromide	0.001mg/ l under
18. Benzo(a)pyrene	0.0007mg/ l under

Table 6. Limited concentration of solvent in water

4.2 수용액/추출액 비의 영향

해수나 해수 농축수 중의 리튬 이온의 농도는 매우 낮으므로, 이들로부터 리튬 이온을 회수하는 공정에서는 수용액/추출액의 비가 경제성을 결정하는 매우 중요한 인자가 될 수 있다. 따라서 본 연구에서는 수용액/추출액의 비가 리튬 이온의 추출 효율에 미치는 영향을 조사하였다. 케로센에 TTA 0.02 M, TOPO 0.04 M을 혼합하여 제조한 추출액 100mL를 사용하여, pH 10.50 인 1 ppm 리튬 수용액의 양을 100, 300, 500, 1000 mL로 변화시켜 리튬 이온 추출 실험을 수행한 결과이다.

Fig. 18 에서 분배계수는 수용액/추출액의 비가 1 ~ 10 으로 변화할 때 1.56 ~ -0.17 로 매우 감소하는 것을 볼 수 있다. 추출효율은 Fig. 19 를 보면, 수용액/추출액의 비가 1.0 인 경우에는 리튬 이온의 추출 효율이 97.35% 로 매우 높지만, 리튬 수용액의 양이 증가할수록 추출 효율은 급격히 감소하는 것을 알 수 있다. 이러한 결과는 리튬 수용액의 양이 증가하면 추출 대상이 되는 리튬 이온의 양도 증가하게 되므로, 추출제인 TTA와 TOPO가 한계반응물이 되기 때문인 것으로 해석할 수 있다. 따라서 리튬 수용액의 양이 증가할수록 추출액 중의 추출제(TTA와 TOPO)의 양을 증가시켜야 높은 추출 효율을 얻을 수 있을 것으로 예상된다.

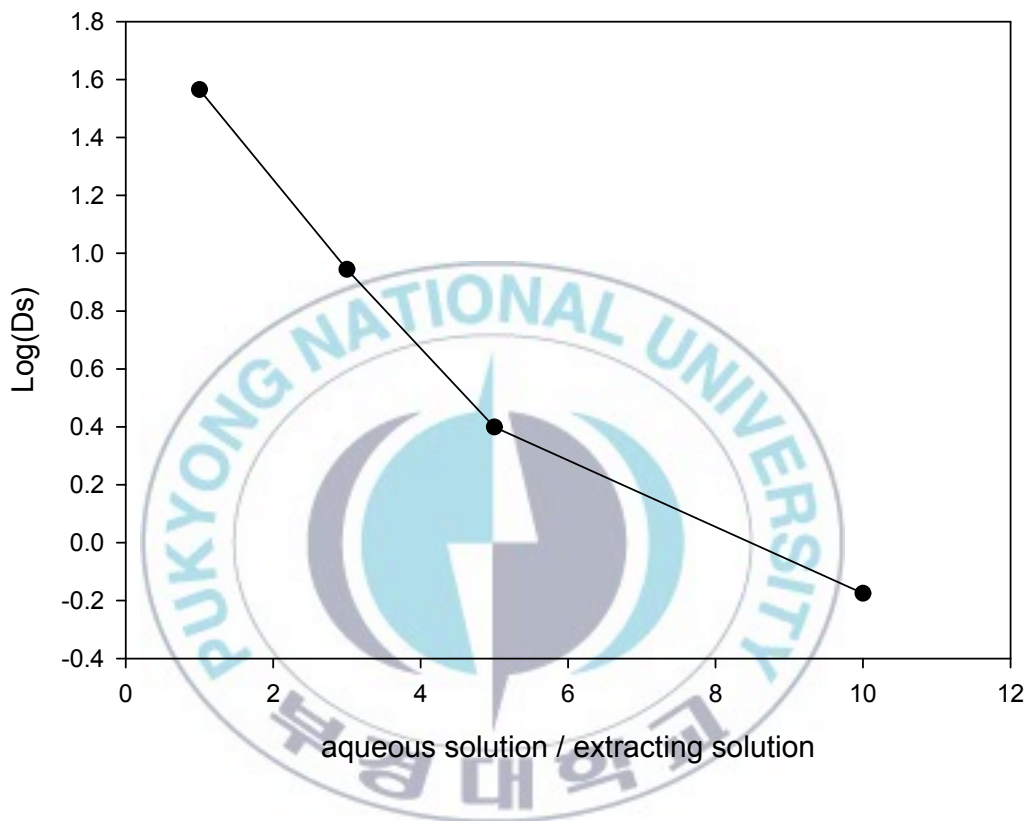


Fig. 18. Effect of the ratio of aqueous solution / extracting solution on distribution coefficient of lithium ion in aqueous solution.

$[\text{Li}^+]_0=1.0\text{ppm}$, $\text{pH}=10.50$, $[\text{TTA}]=0.02\text{M}$, $[\text{TOPO}]=0.04\text{M}$, solvent=100mL

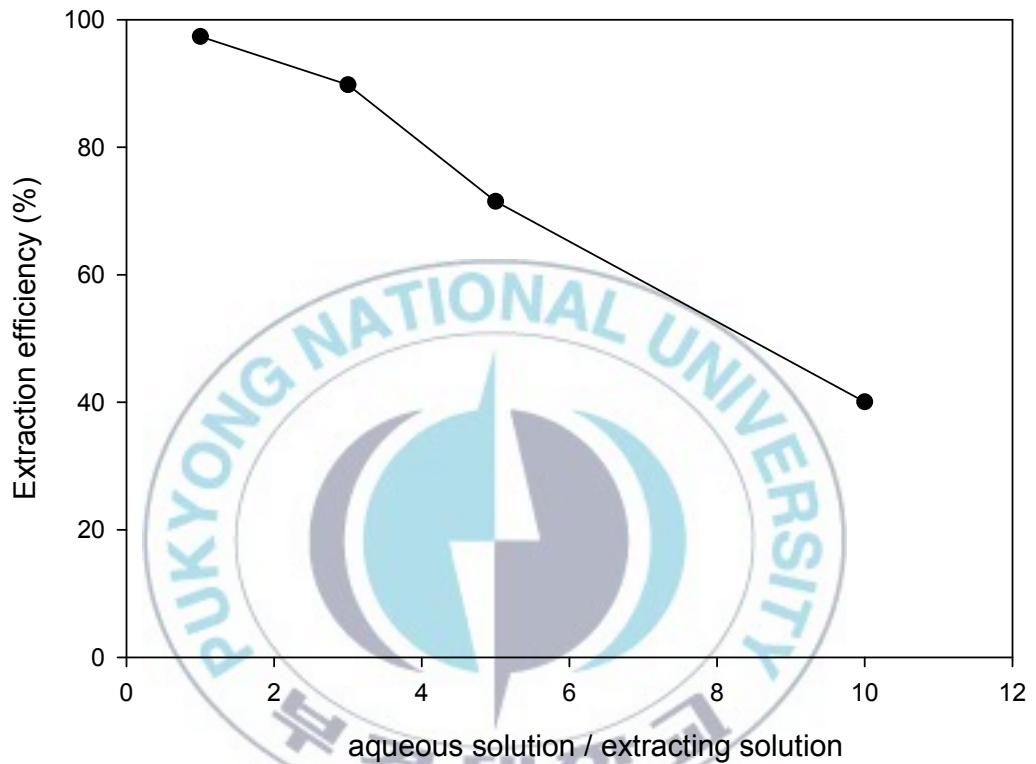


Fig. 19. Effect of the ratio of aqueous solution / extracting solution on extraction efficiency of lithium ion in aqueous solution.

$[Li^+]_0=1.0\text{ppm}$, $\text{pH}=10.50$, $[\text{TTA}]=0.02\text{M}$, $[\text{TOPO}]=0.04\text{M}$, solvent=100mL

4.3 추출 pH에 따른 리튬 추출

TTA는 Fig. 20 에 나타낸 바와 같이 TTA^- 와 H^+ 로 해리되면서 TTA의 케톤기 중의 하나가 O^- 단일결합을 형성함으로써 추출반응이 진행된다. 따라서 TTA가 TTA^- 로의 전환률이 높을수록 리튬 이온의 추출효율이 높아지게 되는데, 이 때 리튬 수용액의 pH가 TTA^- 의 생성에 영향을 미치는 것으로 추정된다.

리튬 수용액의 pH가 리튬 이온의 추출효율에 미치는 영향을 조사하기 위해서 리튬 수용액의 pH를 9.38 ~ 11.12로 변화시키면서 리튬 이온의 추출효율을 조사하였다. 이 때 TTA와 TOPO의 농도를 각각 0.02M과 0.04M로 하고, 유기용매로는 케로센을 사용하여 실험을 진행하였다. 리튬 이온의 분배계수는 Fig. 21 에 나타낸 바와 같이 pH가 증가함에 따라 분배계수는 -1.41 ~ 2.33 으로 증가하였고 추출효율은 Fig. 22 에 보는 바와 같이 pH가 증가함에 따라 pH 10.20 까지는 지속적으로 증가하지만, 그 이상에서는 pH가 증가해도 추출효율은 97% 정도로 더 이상 증가하지 않는 것으로 나타났다. 이러한 실험 결과로부터 리튬 수용액에서 리튬 이온을 추출하는 최적의 pH는 10.20이라는 결론을 얻을 수 있었다.

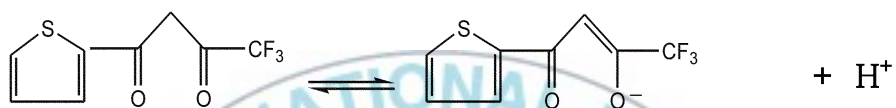


Fig. 20. Structure of HTTA and TTA⁻

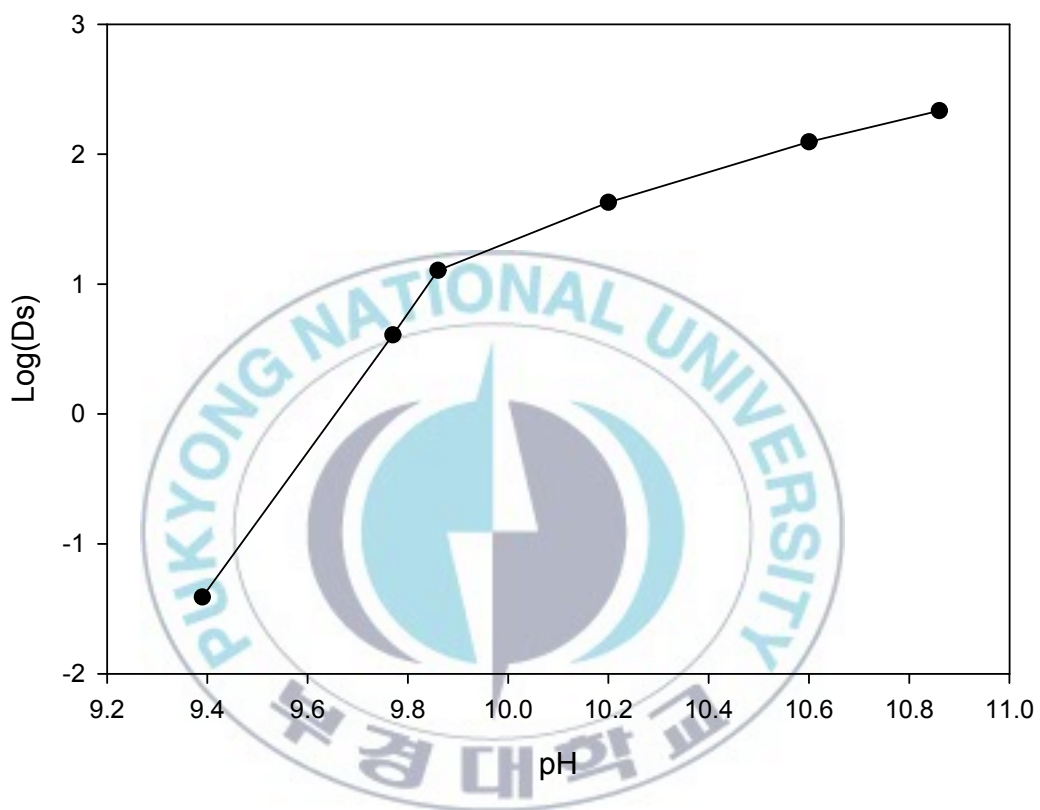


Fig. 21. Effect of pH on distribution coefficient of lithium ion in aqueous solution.

$[\text{Li}^+]_0=1.0\text{ppm}$, $[\text{T}^{\text{T}}\text{A}]=0.02\text{M}$, $[\text{TOPO}]=0.04\text{M}$

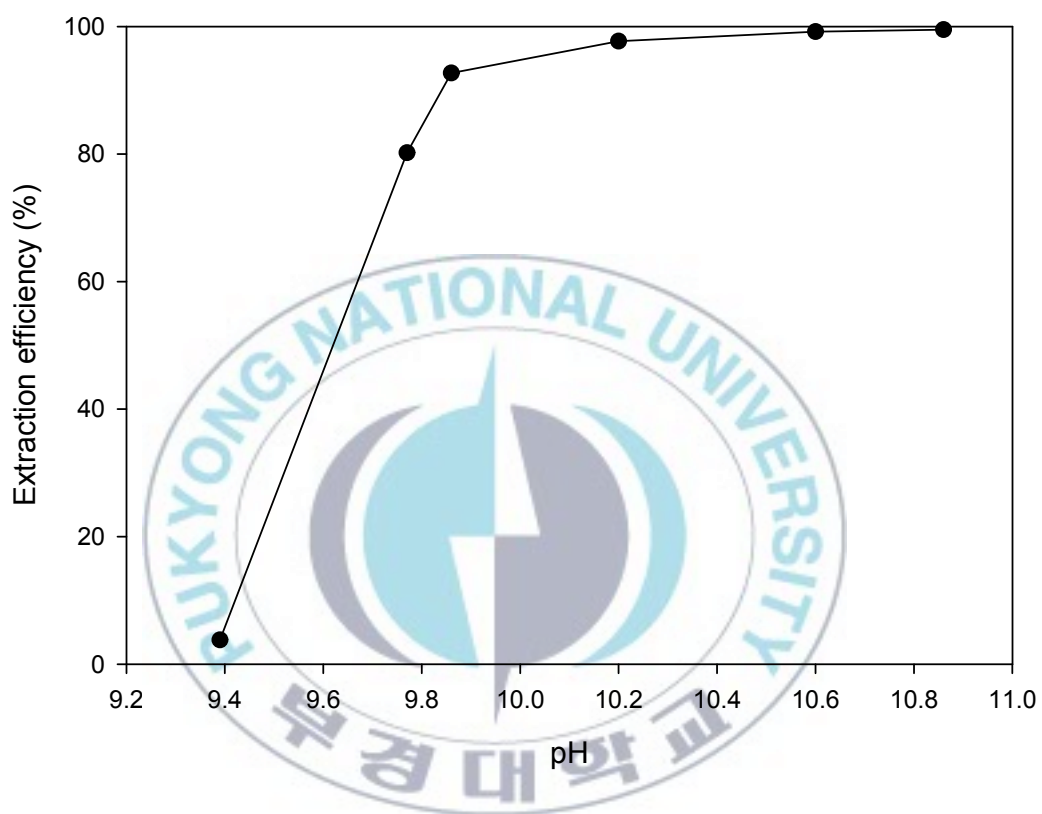


Fig. 22. Effect of pH on the extraction efficiency of lithium ion in aqueous solution.

$[\text{Li}^+]_0=1.0\text{ppm}$, $[\text{TTA}]=0.02\text{M}$, $[\text{TOPO}]=0.04\text{M}$

리튬 수용액의 pH를 조절하는데 사용된 염기의 종류가 리튬 추출에 미치는 영향도 조사하였다. 염기의 종류로는 암모니아수, 수산화나트륨, 수산화칼륨의 3가지 종류를 사용하여 pH를 9.00 ~ 13.00 으로 조절 후 리튬 이온의 용매추출 효율을 비교해보았다. Fig. 24 를 보면 수용액의 pH가 증가할수록 전반적으로 리튬 이온 추출효율은 증가하는 경향을 나타내었다. 그러나 NH_4OH 를 사용하여 pH를 조절한 경우의 추출효율은 pH 10.00 이상에서부터 90%이상의 효율을 보이지만, 수산화나트륨이나 수산화칼륨을 사용하여 pH를 조절한 경우에는 pH가 12.00 이상에서 90% 이상의 효율을 보인다. 이는 수산화나트륨이나 수산화칼륨에서 유리된 1가의 나트륨이나 칼륨 양이온들이 리튬 이온과 경쟁하여 리튬 이온의 용매추출을 방해하기 때문인 것으로 사료된다. 따라서 리튬 용매추출에 사용하는 pH 조절 염기는 암모니아 수용액이 가장 효율적인 것으로 사료된다.

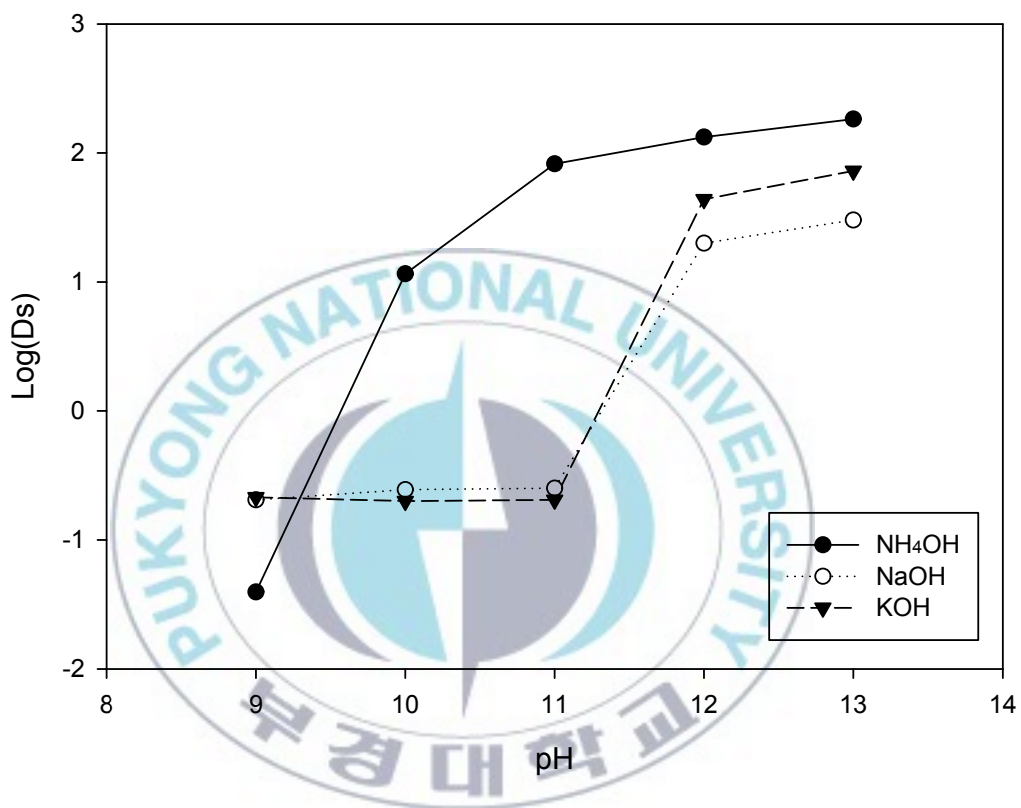


Fig. 23. Effect of base type on distribution coefficient of lithium ion in aqueous solution.

$[Li^+]_0=1.0$, $[TTA]=0.02M$, $[TOPO]=0.04M$

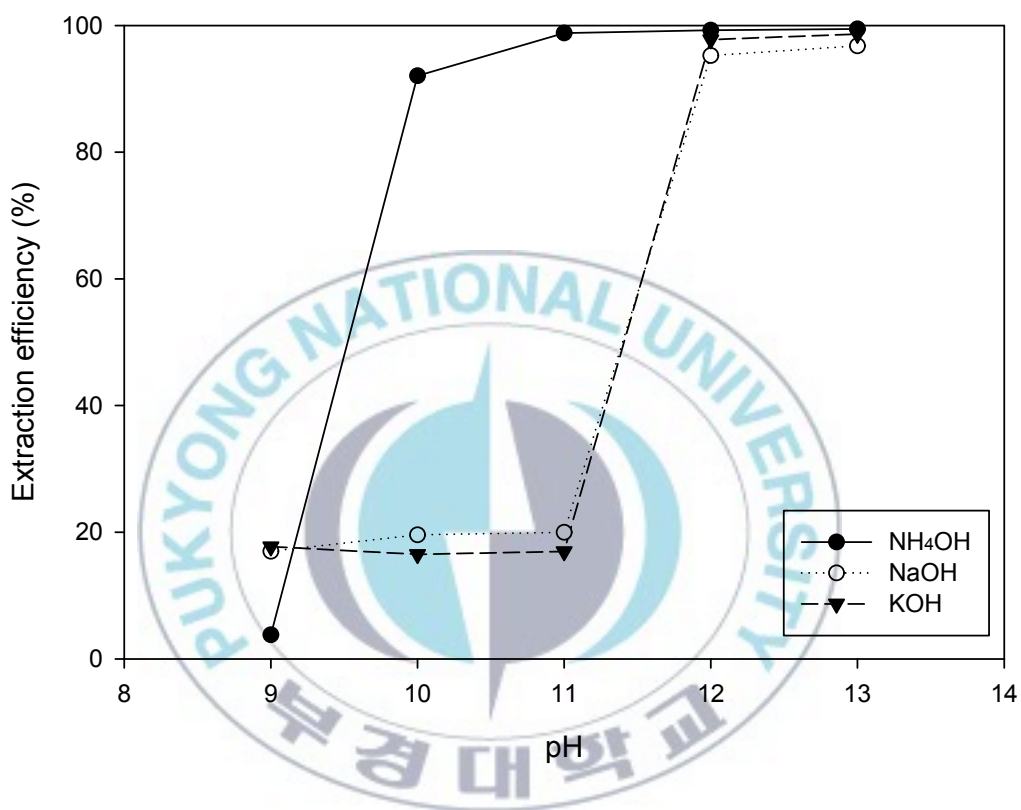


Fig. 24. Effect of base type on extraction efficiency of lithium ion in aqueous solution.

$[Li^+]_0=1.0$, $[TTA]=0.02M$, $[TOPO]=0.04M$

4.4 염 첨가 영향

Fig. 24 에서 보는 바와 같이 1가의 금속인 나트륨이나 칼륨 이온이 낮은 pH(12.00 이하)에서 리튬 이온의 추출에 영향을 미친다는 것이 실험적으로 조사되었다. 해수 중에는 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 양이온이 추출효율을 떨어뜨릴 것으로 예상된다.

해수 중에 가장 많이 함유된 것으로 알려진 염화나트륨의 첨가가 리튬 이온의 추출 효율에 미치는 영향을 조사하였다. 암모니아수로 pH를 10.80 으로 조절한 1.0 ppm의 리튬 수용액에 염화나트륨을 0.0 ~ 1.0 M 첨가하여 리튬 이온의 추출효율을 조사하였다. 이 때 추출액으로는 TTA와 TOPO의 농도가 각각 0.02 M, 0.04 M인 케로센 용액을 사용하였다.

Fig. 25 에서 보는 바와 같이 NaCl이 0.2 M 첨가되면 Log(Ds)는 2.26에서 0.99로 급격히 감소하고 Fig. 26 을 보면, 염화나트륨을 첨가하지 않은 경우의 추출효율은 99.46%이지만 0.2M의 염화나트륨을 첨가하였을 때 효율은 90.68%, 0.4M의 경우 87.06%, 0.6M은 82.86%, 0.8M은 79.62%, 1.0M의 염화나트륨을 첨가하였을 때는 추출 효율이 74.92%까지 떨어지는 것을 알 수 있다. 이러한 결과로부터 나트륨 이온과 같은 1가의 금속 이온은 리튬 이온의 용매추출 효율을 떨어뜨리는 것을 알 수 있다. 따라서 해수 내 리튬을 추출하는 공정에서는 나트륨 이온, 칼륨 이온과 같은 1가 이온들의 제거가 필수적이라는 예측을 할 수 있다.

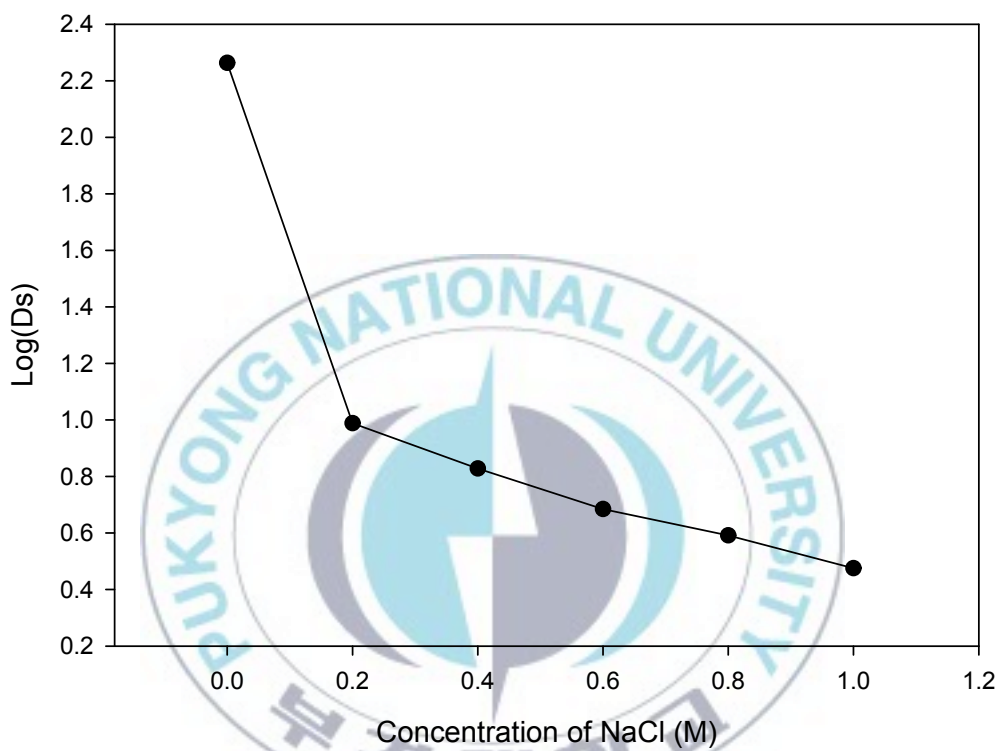


Fig. 25. Effect of NaCl concentration on distribution coefficient of lithium ion in aqueous solution.

$[\text{Li}^+]_0=1.0\text{ppm}$, $\text{pH}=10.80$, $[\text{TTA}]=0.02\text{M}$, $[\text{TOPO}]=0.04\text{M}$

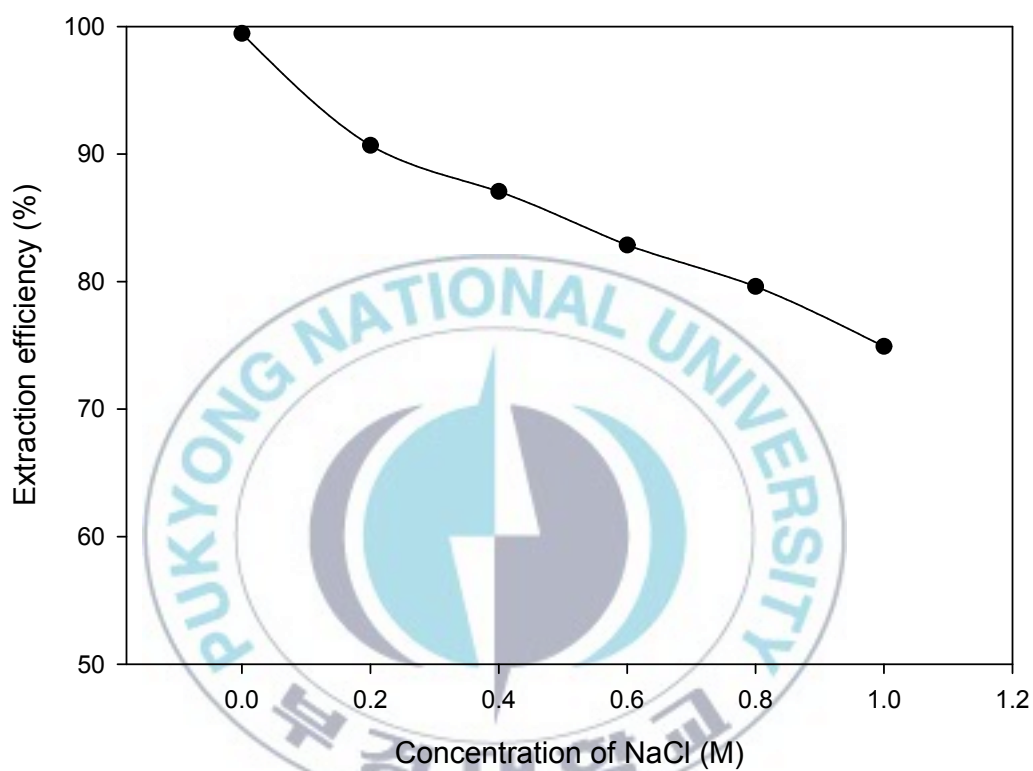


Fig. 26. Effect of NaCl concentration on extraction efficiency of lithium ion in aqueous solution.

$[\text{Li}^+]_0=1.0\text{ppm}$, $\text{pH}=10.80$, $[\text{TTA}]=0.02\text{M}$, $[\text{TOPO}]=0.04\text{M}$

5. 결 론

해수 농축수 중의 리튬 이온 회수 공정 개발의 기초 연구로 수행된 본 연구에서 얻어진 결론들은 다음과 같이 요약될 수 있었다.

1. 추출제 TTA와 TOPO를 1 : 2의 비율로 혼합 사용하면 수용액 중의 리튬 이온을 효과적으로 추출할 수 있었으며, 유기용매로는 파라핀 계열의 케로센이 가장 효율적이었다.
2. 리튬수용액의 초기농도가 1.0 ppm이고 수용액 / 추출액의 비가 1인 경우 추출제 최적 농도는 TTA 0.02M, TOPO 0.04M이었다. 수용액 / 추출액의 비가 증가할수록 추출 효율은 감소하였다.
3. 수용액 중의 리튬 이온 용매추출에서 수용액의 pH가 증가할수록 추출효율은 증가하여 pH가 10.2 이상인 경우에는 97% 이상의 추출효율을 나타내었다. pH 조절에 암모니아 수용액을 사용하면 낮은 pH에서도 높은 추출효율을 얻을 수 있었다.
4. 리튬 이온 용매추출에서 나트륨 이온의 함량 0.2 ~ 1.0 M로 첨가하였을 때 추출효율은 74%까지 감소하므로 염의 제거를 통한 추출효율 향상이 필요하다.

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, 1-3 (2011).
- [2] Brian W.J., "2007 Minerals Yearbook", U.S. Geological Survey Minerals Yearbook, Lithium(advance release), 44.1-44.8 (2007).
- [3] Brin, A., "Mineral resources of seawater", Annales des Mines, 11-12, 83-90 (1982).
- [4] Lee, J. C., "Current status in the recovery of metal value from seawater", The Korean society for geosystem engineering, 42(5), 513-522 (2005).
- [5] 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).
- [6] Yangase, K., Yoshinaga, 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).
- [7] Ooi, K., Miyai, Y., Katoh, S., and Abe, M., "Recovery of lithium from sea water", Bull. Soc. Sea Water Sci. Jpn., 42(5), 219-227 (1989).
- [8] Lee, J. C. and Choi, S., "Solvent Extraction of Pentachlorophenol (PCP) from PCP-treated Wood", Korean Chem. Eng. Res., 44(2), 227-233 (2006).
- [9] Burk, Maksymilian, "Gold Silver and Uranium from Seas and Oceans", 1st Ed. Ardor Publishing LA USA, 58-59, (1989).

- [10] Schwochau, K., Astheimer, L., Schenk, H. J., and Witte, E. G., "Probleme und Ergebnisse der Ura-Gewinnung aus Meerwasser", Chem. Ztg., 107(6), 177-189 (1983).
- [11] Kanno, Masayoshi, "Present Status of Recovery Systems for Materials in Solution", J. Nucl. Sci. Technol., 21(1), 1-9 (1985).
- [12] Ooi, K., Miyai, Y., Katoh, S., and Abe, M., "Recovery of Lithium from Sea Water", Bull. Soc. Sea Water Sci. Jpn., 42(5), 219-227 (1989).
- [13] Yangase, K., Yoshinaga, 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).
- [14] Mukai, H., Umetani, S. and Matsui, M., Anal. Sci., 13, 145, (1997).
- [15] Umetani, S., Kihara, S. and Matsui, M., Anal. Chim. Acta, 232, 293 (1990).
- [16] Umetani, S. and Matsui, M., Anal. Chem., 64, 2288 (1992).
- [17] Ohmiya, Y. and Sekin, T. Anal. Sci., 12, 249 (1996).
- [18] Kolthoff, I. M.; Elving, P. J. Treatise on Analytical Chemistry, 2nd Ed.; John Wiley Sons: U.S.A., 1983; Vol. 3, p 478.
- [19] Jeffery, G. H., Bassett, J.; Mendham, J. and Denney, R. C., "Vogel's Textbook of Quantitative Chemical Analysis", 5th Ed., Longman: England, U.K., 169-170 (1989).
- [20] Noro, J. and Sekin, T., Bull. Chem. Soc. Jpn., 65, 2729 (1992).
- [21] Noro, J. and Sekin, T., Bull. Chem. Soc. Jpn., 66, 450 (1993).

- [22] Sekin, T. and Dyrssen, D., *Anal. Chim. Acta*, 37, 217 (1967).
- [23] Sekin, T., Takahashi, Y. and Ihara, N., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 46, 388 (1973).
- [24] Sekin, T. and Saitou, T., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 56, 700 (1983).
- [25] Sekin, T., Thi Kim Dung, N. and Noro, J., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, (1994).
- [26] Sekin, T., Hokura, A. and Tanaka, I., *Anal. Sci.*, 12, 747 (1996).
- [27] Hokura, A. and Sekin, T., *Anal. Sci.*, 13, 19 (1997).
- [28] Takazawa, Y., Itabashi, H. and Kawamoto, H., *Anal. Sci.*, 12, 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., In, G., Choi, J. M. and Lee, C. W., *Bull. Korean Chem. Soc.*, 21, 855 (2000).
- [32] Ishimori, K., Imura, H. and Ohashi, K., "Effect of 1,10-phenanthroline on the extraction and separation of lithium(I), sodium(I) and potassium(I) with thenoyltrifluoroacetone", *Analytica Chimica Acta*, 454, 241-247 (2002).
- [33] 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), 855-859 (2000).
- [34] 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", *Journal of radioanalytical and nuclear chemistry*, 164(1), 1-11 (1992).

- [35] 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).
- [36] Lee, H. S. and Yoo, J. W., "Removal of polyaromatic hydrocarbons from scrap tires by solvent extraction", Korean Journal of Chemical Engineering, 28(4), 1065-1069 (2011).
- [37] "Revised agenda of the statute regarding water quality standards or inspection of drinking water", Dep. of Env. Korea, 9, (2001).

