



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년10월10일  
(11) 등록번호 10-2030446  
(24) 등록일자 2019년10월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C22B 26/12 (2006.01) C01D 15/02 (2006.01)  
(52) CPC특허분류  
C22B 26/12 (2013.01)  
C01D 15/02 (2013.01)  
(21) 출원번호 10-2019-0039376  
(22) 출원일자 2019년04월04일  
심사청구일자 2019년04월04일  
(56) 선행기술조사문헌  
KR101944519 B1  
KR101049937 B1

(73) 특허권자  
한국지질자원연구원  
대전광역시 유성구 과학로 124 (가정동, 한국지질자원연구원)  
(72) 발명자  
류태공  
대전광역시 유성구 은구비남로 56 (노은동, 열매마을9단지) 901동 1205호  
김병수  
전라북도 완주군 이서면 정농홍개길 34-55 (반교리)  
방준환  
대전광역시 유성구 구즉로 16 (송강동, 한마을아파트) 112-1005  
(74) 대리인  
특허법인(유한) 대아

전체 청구항 수 : 총 10 항

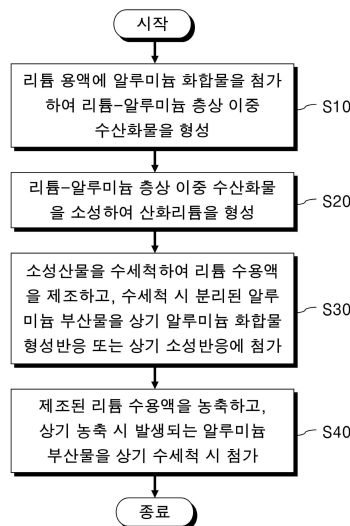
심사관 : 최정식

(54) 발명의 명칭 리튬 용액으로부터 알루미늄 화합물 첨가 및 소성을 통한 리튬 농축 회수방법 및 알루미늄 부산물 재순환 방법

(57) 요약

본 발명의 일 양태는 (a) 리튬 용액에 알루미늄 화합물을 첨가하여 리튬-알루미늄 층상 이중 수산화물을 형성시키는 단계; (b) 상기 형성된 리튬-알루미늄 층상 이중 수산화물을 소성하여 산화리튬을 형성하는 단계; (c) 상기 소성산물을 수세척하여 리튬 수용액을 제조하고, 수세척 시 분리된 알루미늄 부산물을 상기 (a) 단계의 알루미늄 화합물 형성반응 또는 상기 (b) 단계의 소성반응에 가하는 단계; 및 (d) 상기 제조된 리튬 수용액을 농축하고, 상기 농축 시 발생하는 알루미늄 부산물을 상기 (c) 단계의 수세척 시 가하는 단계를 포함하는, 리튬 용액으로부터 알루미늄 화합물 첨가 및 소성을 통한 리튬 농축 회수방법 및 알루미늄 부산물 재순환 방법을 제공한다.

대표도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711072745

부처명 과학기술정보통신부

연구관리전문기관 국가과학기술연구회

연구사업명 한국지질자원연구원연구운영비지원(주요사업비)

연구과제명 국내산 타이타늄 정광으로부터 Ti계 산업원료 제조기술 개발

기여율 1/1

주관기관 한국지질자원연구원

연구기간 2018.01.01 ~ 2018.12.31

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

- (a) 리튬 용액에 알루미늄 화합물을 첨가하여 리튬-알루미늄 층상 이중 수산화물을 형성시키는 단계
- (b) 상기 형성된 리튬-알루미늄 층상 이중 수산화물을 소성하여 산화리튬을 형성하는 단계
- (c) 상기 소성산물을 수세척하여 리튬 수용액을 제조하고, 상기 수세척 시 분리된 알루미늄 부산물을 상기 (a) 단계의 알루미늄 화합물 형성반응 또는 상기 (b) 단계의 소성반응에 가하는 단계 및
- (d) 상기 제조된 리튬 수용액을 농축하고, 상기 농축 시 발생하는 알루미늄 부산물을 상기 (c) 단계의 수세척 시 가하는 단계를 포함하는, 리튬 농축 회수시 알루미늄 부산물 재순환 방법.

#### 청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 (a) 단계의 리튬 용액의 리튬 농도는 5 ppm 내지 10000 ppm인 것을 특징으로 하는, 리튬 농축 회수시 알루미늄 부산물 재순환 방법.

#### 청구항 3

청구항 1에 있어서,

상기 (a) 단계의 알루미늄 화합물은 알루미늄산나트륨, 황산알루미늄, 수산화알루미늄, 알루미늄 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종인 것을 특징으로 하는, 리튬 농축 회수시 알루미늄 부산물 재순환 방법.

#### 청구항 4

청구항 1에 있어서,

상기 (a) 단계는 알루미늄과 리튬 용액의 몰비가 1:1 내지 2.5:1이 되도록 상기 알루미늄 화합물을 첨가하는 것을 특징으로 하는, 리튬 농축 회수시 알루미늄 부산물 재순환 방법.

#### 청구항 5

청구항 1에 있어서,

상기 (a) 단계는 상기 리튬-알루미늄 층상 이중 수산화물 형성 후 여액을 상기 알루미늄 화합물 첨가 시 재활용하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는, 리튬 농축 회수시 알루미늄 부산물 재순환 방법.

#### 청구항 6

청구항 1에 있어서,

상기 (b) 단계의 소성은 500 °C 내지 1500 °C의 온도에서 30 분 내지 24 시간 동안 수행되는 것을 특징으로 하는, 리튬 농축 회수시 알루미늄 부산물 재순환 방법.

**청구항 7**

청구항 1에 있어서,

상기 (b) 단계의 조성은 대기, 아르곤, 질소, 이산화탄소 및 이들의 조합으로 이루어지는 균 중 선택된 1종의 기체로 구성된 분위기에서 수행되는 것을 특징으로 하는, 리튬 농축 회수시 알루미늄 부산물 재순환 방법.

**청구항 8**

청구항 1에 있어서,

상기 (b) 단계의 조성은 0.01 atm 내지 1 atm의 압력으로 수행되는 것을 특징으로 하는, 리튬 농축 회수시 알루미늄 부산물 재순환 방법.

**청구항 9**

청구항 1에 있어서,

상기 (c) 단계의 조성산물의 수세척 고액비는 1 g/L 내지 1000 g/L인 것을 특징으로 하는, 리튬 농축 회수시 알루미늄 부산물 재순환 방법.

**청구항 10**

청구항 1에 있어서,

상기 (d) 단계의 농축은 기계적 증기 재압축(MVR; Mechanical Vapor Recompression)을 통해 수행되는 것을 특징으로 하는, 리튬 농축 회수시 알루미늄 부산물 재순환 방법.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 리튬 용액으로부터 특정 알루미늄 화합물을 첨가하여 리튬-알루미늄 화합물을 형성하고, 이를 소성하여 리튬을 농축 회수하는 방법과, 부산물로 발생하는 알루미늄 화합물의 재순환 방법에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0003] 리튬 함유 용액으로부터 리튬 화합물(탄산리튬, 수산화리튬 등)을 제조하는 과정은, 리튬 이온의 농도가 30,000 ppm 이상으로 농축된 리튬 용액으로부터 탄산염 또는 수산화염을 반응시켜 제조하는 방법이 일반적이다. 예를 들어, 염수의 리튬으로부터 리튬 화합물을 제조하는 공정을 살펴보면, 자연 증발과정을 거쳐 리튬 이온이 6% 이상 농축된 리튬 용액에 알칼리 용제를 첨가하여 불순물을 제거한 후, 불순물이 제거된 리튬 용액에 탄산염(탄산나트륨) 또는 수산화염(수산화칼슘)을 반응시켜 탄산리튬 또는 수산화리튬을 제조하는 방법이 있다.

[0004] 다만, 자연 증발을 동반한 리튬 추출공정은 남미 지역(칠레, 아르헨티나 등)과 같이 지역적으로 한정되어 있어, 리튬 화합물 제조과정 시 요구되는 리튬 농축과정에서 가열 또는 감압을 통한 농축방법이 요구되며, 이러한 에너지 소비형 농축과정은 리튬 화합물의 제조 단가를 상승시키는 주 요인으로 작용한다. 따라서, 이를 극복하기 위한 다양한 농축방법들이 제시되고 있다.

[0006] 리튬 이온에 대한 선택성을 지니는 흡착 소재를 사용하여 리튬 이온을 흡착 후 산 용액 등과 같은 탈착액을 반응시켜 리튬 이온을 회수하는 리튬 흡착법이 있다. 상기 흡착법을 통해 농축된 리튬 용액을 제조하는 방법으로는, 흡착된 리튬 이온의 탈착 시 사용된 산 탈착용액을 반복적으로 탈착과정에 적용하여 산 탈착액의 리튬 농도를 증가시키는 방법이 있다.

[0007] 하지만 리튬 이온의 농도를 증가시키기 위해 탈착액에 함유된 H/Li의 몰 비율이 일정 값 이상으로 유지되어야 하며, 반복적인 산 탈착과정 시 흡착소재 성분(Li-Mn-O의 경우 Mn 이온)이 농축된 리튬 용액에 혼입되어 추가적

인 정제과정이 필요하며, Mn 성분 유실에 따른 흡착제의 반복사용 횟수가 제한되어 있다.

- [0009] 용매추출법의 경우도 상기 흡착법과 마찬가지로 반복적인 탈착용액(산 용액)의 사용을 통해 농축된 리튬용액을 제조할 수 있지만, 흡착법과 달리 선택도가 낮기 때문에 농축과정 시 불순물 성분이 혼합되어 추출 전/후에 걸쳐 추가적인 정제과정이 요구된다.
- [0011] 침전법의 경우, 리튬 이온과 반응 후 불용성 화합물을 형성시킬 수 있는 침전제를 반응시켜 리튬용액과 불용성 리튬화합물을 분리시켜 회수하는 방법이 일반적이다. 하지만, 사용되는 침전제의 경우 리튬 이온에 대한 선택성이 낮아 불순물 이온 등이 존재할 경우 리튬 외 불순물의 성분들도 불용성 화합물로 공침될 수 있으므로, 침전 반응 전 불순물의 처리과정이 요구된다.
- [0013] 리튬 이온 분리시 사용되는 침전제로는 인산(인산, 인산나트륨 등) 또는 알루미늄 화합물 등이 알려져 있으며, 이를 사용하여 인산리튬(Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) 또는 리튬-알루미늄 층상 이중 수산화물(Li-Al layered double hydroxide, LiAl<sub>2</sub>(OH)<sub>7</sub>·2H<sub>2</sub>O) 형태의 불용성 화합물로 전환시켜 리튬용액과 분리하는 방법이 일반적이다.
- [0015] 인산리튬의 경우, 물에 대한 용해도가 0.034 g/100 mL로 리튬 용액과 인산 침전제와의 반응시 리튬 회수율이 제한되어, 일정 농도 이하의 리튬 이온이 회수되지 않는 제약을 지닌다. 리튬-알루미늄 화합물의 경우, 인산리튬보다 낮은 용해도 특성을 지니고 있으며, 이를 통해 리튬 회수율이 인산을 사용한 침전법보다 높은 장점을 지닌다. 인산리튬으로부터 리튬화합물을 회수하는 방법으로는 황산에 인산을 용해시켜 알칼리 용액을 사용해 pH를 조절 후 탄산염 및 수산화염을 반응시켜 탄산리튬, 수산화리튬을 제조하는 방법이 일반적이다. 하지만 불용성 리튬-알루미늄 화합물의 경우 산용액에 용해시 알루미늄 혼입에 따른 불순물 제거과정이 동반되며 알루미늄이온의 경우 막분리 또는 적정을 통한 침전/분리를 통해 제거해야 하는 제약을 지닌다.
- [0016] 이를 극복하기 위해 선택적 치환반응(Metal sulfate)를 이용한 선택적 치환반응을 통해 리튬을 수용성 리튬화합물인 황산리튬으로 전환하고 수침출하여 리튬의 선택적 분리가 가능하지만, 정교한 반응 몰 비의 조절이 요구되는 제약을 지니고, 공정 비용의 상승이 동반된다.
- [0018] 관련 선행문헌으로, 한국 등록특허공보 10-1944519에 공개된 "리튬 용액으로부터 고효율 리튬 회수 방법"이 있다.

**선행기술문헌**

**특허문헌**

- [0020] (특허문헌 0001) 한국 등록특허공보 10-1944519

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

- [0021] 본 발명은 전술한 종래기술의 문제점을 해결하기 위한 것으로, 본 발명의 목적은 저농도의 리튬 용액으로부터 알루미늄 화합물과 소성반응을 통해 리튬을 농축 회수하고, 이 때 발생하는 알루미늄 부산물들을 재활용하는 방법을 제공하는 데 있다.

**과제의 해결 수단**

- [0023] 상기와 같은 목적을 달성하기 위해, 본 발명의 일 양태는 (a) 리튬 용액에 알루미늄 화합물을 첨가하여 리튬-알루미늄 층상 이중 수산화물을 형성시키는 단계; (b) 상기 형성된 리튬-알루미늄 층상 이중 수산화물을 소성하여 산화리튬을 형성하는 단계; (c) 상기 소성산물을 수세척하여 리튬 수용액을 제조하고, 상기 수세척 시 분리된 알루미늄 부산물을 상기 (a) 단계의 알루미늄 화합물 형성반응 또는 상기 (b) 단계의 소성반응에 가하는 단계; 및 (d) 상기 제조된 리튬 수용액을 농축하고, 상기 농축 시 발생하는 알루미늄 부산물을 상기 (c) 단계의 수세척 시 가하는 단계를 포함하는, 리튬 용액으로부터 알루미늄 화합물 첨가 및 소성을 통한 리튬 농축 회수방법 및 알루미늄 부산물 재순환 방법을 제공한다.

**발명의 효과**

- [0025] 본 발명의 일 양태에 따르면, 저농도의 리튬 용액을 알루미늄 화합물 첨가와 소성과정을 통해 리튬을 농축 회수하고, 발생하는 알루미늄 부산물들을 재사용하여 친환경 공정을 실현할 수 있다.
- [0026] 또한, 본 발명의 일 양태에 따른 방법은 저농도 리튬 용액으로부터 리튬을 농축 회수하는 데 있어 화학 용제의 사용을 배제하거나 최소화하여 공정비용을 절감하고 처리과정을 간소화할 수 있다.
- [0027] 본 발명의 효과는 상기한 효과로 한정되는 것은 아니며, 본 발명의 상세한 설명 또는 특허청구범위에 기재된 발명의 구성으로부터 추론 가능한 모든 효과를 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

**도면의 간단한 설명**

- [0029] 도 1 및 도 2는 본 발명의 일 양태에 따른 리튬 용액으로부터 알루미늄 화합물 첨가 및 소성을 통한 리튬 농축 회수방법 및 알루미늄 부산물 재순환 방법의 일례를 나타낸 개략도이다.
- 도 3은 실시예 1 내지 5의 (b) 단계의 소성 후 생성된 소성산물의 XRD 분석 결과를 나타낸 그래프이다.
- 도 4는 실시예 1의 (b) 단계의 소성으로 얻어진 산물과, 이 산물을 수세 후 고액분리된 고형물의 XRD 분석 결과를 나타낸 그래프이다.
- 도 5는 실시예 6 및 7의 (b) 단계의 소성으로 얻어진 산물과, 이 산물을 수세 후 고액분리된 고형물의 XRD 분석 결과를 나타낸 그래프이다.
- 도 6은 실시예 8에서 최종적으로 제조한 리튬 수용액을 건조하여 제조된 고형물의 XRD 분석 결과를 나타낸 그래프이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0030] 이하, 첨부된 도면을 참조하면서 본 발명에 따른 바람직한 양태를 상세히 설명하기로 한다. 본 발명의 이점 및 특징, 그리고 그것을 달성하는 방법은 첨부된 도면과 함께 상세하게 후술되어 있는 양태들을 참조하면 명확해질 것이다.
- [0031] 그러나, 본 발명은 이하에 개시되는 양태들에 의해 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 수 있고, 단지 본 양태들은 본 발명의 개시가 완전하도록 하며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이다.
- [0032] 또한, 본 발명을 설명함에 있어 관련된 공지 기술 등이 본 발명의 요지를 흐리게 할 수 있다고 판단되는 경우 그에 관한 자세한 설명은 생략하기로 한다.
- [0034] 본 발명의 일 양태는,
- [0035] (a) 리튬 용액에 알루미늄 화합물을 첨가하여 리튬-알루미늄 층상 이중 수산화물을 형성시키는 단계(S10);
- [0036] (b) 상기 형성된 리튬-알루미늄 층상 이중 수산화물을 소성하여 산화리튬을 형성하는 단계(S20);
- [0037] (c) 상기 소성산물을 수세척하여 리튬 수용액을 제조하고, 상기 수세척 시 분리된 알루미늄 부산물을 상기 (a) 단계의 알루미늄 화합물 형성반응 또는 상기 (b) 단계의 소성반응에 가하는 단계(S30); 및
- [0038] (d) 상기 제조된 리튬 수용액을 농축하고, 상기 농축 시 발생하는 알루미늄 부산물을 상기 (c) 단계의 수세척 시 가하는 단계(S40)를 포함하는, 리튬 용액으로부터 알루미늄 화합물 첨가 및 소성을 통한 리튬 농축 회수방법 및 알루미늄 부산물 재순환 방법을 제공한다.
- [0040] 본 발명의 일 양태에 따른 리튬 용액으로부터 알루미늄 화합물 첨가 및 소성을 통한 리튬 농축 회수방법 및 알루미늄 부산물 재순환 방법에 있어서, 상기 (a) 단계(S10)는 리튬 용액에 특정 알루미늄 화합물을 첨가하여, 리튬-알루미늄 층상 이중 수산화물을 형성시킨 다음, 이를 침전하여 분리하도록 한다.
- [0041] 상기 (a) 단계의 리튬 용액의 리튬 농도는 5 ppm 내지 10000 ppm일 수 있다.
- [0042] 상기 (a) 단계의 알루미늄 화합물은 알루미늄나트륨, 황산알루미늄, 수산화알루미늄, 알루미늄나 및 이들의 조합으로 이루어진 군 중 선택된 1종일 수 있다. 상기 알루미늄 화합물을 첨가하여, 리튬 및 알루미늄을 포함하는 층상 이중 수산화물(layered double hydroxide)이 형성될 수 있고, 이는  $LiAl_2(OH)_6A \cdot xH_2O$  ( $A=Cl^-, OH^-, NO_3^-$ ,

CO<sub>3</sub><sup>-</sup> 등, x는 1 내지 10의 정수) 형태로 나타낼 수 있다.

- [0043] 상기 (a) 단계는 상기 알루미늄 화합물의 알루미늄/리튬 용액의 리튬 몰 비가 1 내지 2.5가 되도록 수행될 수 있다. 상기 몰 비 미만으로 알루미늄 화합물이 투입될 시, 리튬 회수 및 농축 효율이 저하될 우려가 있고, 상기 몰 비를 초과하여 알루미늄 화합물이 투입될 시, 알루미늄 부산물이 다량 생성되어 처리비용이 증가될 우려가 있다. 상기의 몰 비 범위에서, 후속 단계에서 알루미늄 부산물들을 용이하게 처리할 수 있고, 저농도 리튬 용액의 농축을 높은 회수율로 수행할 수 있다.
- [0044] 상기 (a) 단계는 리튬-알루미늄 층상 이중 수산화물의 형성 후 여액을 상기 알루미늄 화합물 첨가 시 재활용하는 단계를 포함할 수 있다. 상기 여액에는 알루미늄 이온들이 포함되어 있을 수 있으므로, 리튬 용액과 다시 반응하도록 하여, 리튬-알루미늄 층상 이중 수산화물의 생성을 유도한다. 상기 여액은 별도의 증발 농축 과정을 통해 재사용될 수 있고, 상기 증발 농축은 기계적 증기 재압축(MVR; Mechanical Vapor Recompression)을 통해 수행될 수 있다.
- [0046] 본 발명의 일 양태에 따른 리튬 용액으로부터 알루미늄 화합물 첨가 및 소성을 통한 리튬 농축 회수방법 및 알루미늄 부산물 재순환 방법에 있어서, 상기 (b) 단계(S20)는 상기 형성된 리튬-알루미늄 층상 이중 수산화물을 특정 온도로 건식 소성하여 산화리튬(Li<sub>2</sub>O)을 형성시킨다.
- [0047] 상기 (b) 단계의 소성은 500 °C 내지 1500 °C의 온도에서 30 분 내지 24 시간 동안 수행될 수 있다. 상기 소성 온도 및 소성시간 범위 내에서, 리튬-알루미늄 층상 이중 수산화물로부터 산화리튬을 용이하게 형성시킬 수 있다.
- [0048] 상기 (b) 단계의 소성은 대기, 아르곤, 질소, 이산화탄소 및 이들의 조합으로 이루어지는 군 중 선택된 1종의 기체로 구성된 분위기에서 수행될 수 있고, 바람직하게는 대기 분위기에서 수행될 수 있다. 이산화탄소 기체 분위기에서 수행될 경우, 소성을 통해 리튬-알루미늄 층상 이중 수산화물로부터 산화리튬을 형성시킬 수 있으나, 이때 생성되는 부산물의 재활용이 용이치 못할 수도 있다.
- [0049] 상기 (b) 단계의 소성은 0.01 atm 내지 1 atm의 압력으로 수행될 수 있다. 상기의 기체 분위기와 더불어 상기의 압력 범위에서 산화리튬을 효과적으로 형성시킬 수 있다.
- [0051] 본 발명의 일 양태에 따른 리튬 용액으로부터 알루미늄 화합물 첨가 및 소성을 통한 리튬 농축 회수방법 및 알루미늄 부산물 재순환 방법에 있어서, 상기 (c) 단계(S30)는 상기 소성산물을 수세척하여 리튬 수용액을 제조하고, 상기 수세척 시 고액분리된 알루미늄 부산물을 상기 (a) 단계의 알루미늄 화합물 형성반응 또는 상기 (b) 단계의 소성반응에 가하도록 한다.
- [0052] 상기 (c) 단계는 수세척을 통해 상기 소성산물 내 포함되어 있는 산화리튬을 수산화리튬 수용액으로 전환하고, 불용성의 알루미늄 부산물을 고액분리하여 (a) 단계의 알루미늄 화합물로 재사용할 수 있고, (b) 단계의 소성반응에 첨가하여 산화리튬의 형성을 재시도할 수 있다.
- [0053] 상기 (c) 단계에서 분리된 알루미늄 부산물은 상기 (b) 단계의 소성 분위기가 불활성기체 또는 대기 분위기일 경우, 리튬-알루미늄 층상 이중 수산화물 형태일 수 있다.
- [0054] 상기 (c) 단계를 통해 알루미늄 잔류물을 재사용하여, 리튬 용액으로부터 리튬을 농축 회수하는 데 있어 공정 비용을 저감하고 화학용제의 사용을 최소화할 수 있다.
- [0055] 상기 (c) 단계의 소성산물의 수세척 고액비는 1 g/L 내지 1000 g/L일 수 있다.
- [0057] 본 발명의 일 양태에 따른 리튬 용액으로부터 알루미늄 화합물 첨가 및 소성을 통한 리튬 농축 회수방법 및 알루미늄 부산물 재순환 방법에 있어서, 상기 (d) 단계는 상기 (c) 단계에서 제조된 리튬 수용액을 농축하고, 상기 농축 시 발생하는 알루미늄 부산물을 상기 (c) 단계의 수세척 시 가하도록 한다.
- [0058] 상기 (d) 단계의 농축은 기계적 증기 재압축(MVR; Mechanical Vapor Recompression)과 같은 방법을 통해 수행될 수 있다.
- [0059] 상기 (d) 단계의 농축에서 발생하는 알루미늄 부산물은 상기 리튬 수용액에 잔류한 일부 알루미늄 이온과 리튬 이온과 반응하여 생성된 것일 수 있다. 상기 알루미늄 부산물은 불용성일 수 있어, 리튬 수용액을 여과하여 분리할 수 있고, 상기 (c) 단계의 수세척 시 첨가하여 재사용할 수 있도록 한다.
- [0061] 살펴본 바와 같이, 본 발명의 일 양태에 따른 리튬 용액으로부터 알루미늄 화합물 첨가 및 소성을 통한 리튬 농

축 회수방법 및 알루미늄 부산물 재순환 방법은 각 과정에서 생성될 수 있는 알루미늄 부산물들을 재사용하여 친환경적 공정을 실현하고, 추가적인 비용을 절감할 수 있으며, 리튬 용액으로부터 리튬을 용이하게 농축 회수할 수 있다.

[0063] 이하, 실시예 및 실험예에 의하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명하고자 한다. 단, 하기 실시예 및 실험예는 본 발명을 예시하기 위한 것일 뿐 본 발명의 범위가 이들만으로 한정되는 것은 아니다.

[0065] <실시예 1>

[0066] (a) 리튬 용액(Li 농도 1500 mg/L)을 마련한 후, Al/Li 몰 비율이 2인 조건으로 알루미늄산화물( $\text{NaAlO}_2$ ) 분말을 첨가하여 24 시간 동안 반응시켰다. 반응 후 형성된 리튬-알루미늄 화합물을 침전시켜 여과하고, 이를 냉수로 세정한 다음 60 °C 에서 건조하였다.

[0067] (b) 상기 단계에서 마련된 리튬-알루미늄 층상 이중 수산화물을 800 °C, 1 atm의 대기 분위기에서 1 시간 동안 소성 처리하였다.

[0068] (c) 상기 소성산물을 9 g/L의 고액비로 수세하여 리튬 수용액을 형성하며 알루미늄 부산물을 분리하였고, 분리된 알루미늄 부산물을 상기 소성 단계에 재사용하였다.

[0069] (d) 상기 형성된 리튬 수용액을 감압 농축하여 고농도 리튬 수용액을 제조하고, 발생하는 알루미늄 잔사를 상기 수세단계에 가하였다.

[0071] <실시예 2>

[0072] 상기 실시예1에서, (b) 단계의 소성 온도를 700 °C로 변경한 것을 제외하고, 상기 실시예 1과 동일하게 수행하였다.

[0074] <실시예 3>

[0075] 상기 실시예 1에서, (b) 단계의 소성 온도를 600 °C로 변경한 것을 제외하고, 상기 실시예 1과 동일하게 수행하였다.

[0077] <실시예 4>

[0078] 상기 실시예 1에서, (b) 단계의 소성 온도를 500 °C로 변경한 것을 제외하고, 상기 실시예 1과 동일하게 수행하였다.

[0080] <실시예 5>

[0081] 상기 실시예 1에서, (b) 단계의 소성 온도를 300 °C로 변경한 것을 제외하고, 상기 실시예 1과 동일하게 수행하였다.

[0083] <실시예 6>

[0084] 상기 실시예 1에서, (b) 단계의 소성 온도를 900 °C로, 소성 시간을 4 시간으로, 분위기를 300 mL/min 유량의 이산화탄소 분위기로 변경한 것을 제외하고, 상기 실시예 1과 동일하게 수행하였다.

[0086] <실시예 7>

[0087] 상기 실시예 1에서, (b) 단계의 소성 시간을 4 시간으로, 분위기를 300 mL/min 유량의 이산화탄소 분위기로 변경한 것을 제외하고, 상기 실시예 1과 동일하게 수행하였다.

[0089] <실시예 8>

[0090] 상기 실시예 1에서, (b) 단계의 소성 시간을 3 시간으로 변경한 것을 제외하고, 상기 실시예 1과 동일하게 수행하였다.

[0092] 상기 실시예들의 조건을 하기 표 1에 간략하게 나타내었다.

표 1

구분	(b) 소성 온도(°C)	(b) 소성 시간	(b) 소성 분위기
실시예 1	800	1 시간	대기, 1 atm
실시예 2	700	"	대기, 1 atm



실시예 3	600	"	대기, 1 atm
실시예 4	500	"	대기, 1 atm
실시예 5	300	"	대기, 1 atm
실시예 6	900	4 시간	CO <sub>2</sub> , 300 mL/min
실시예 7	800	"	CO <sub>2</sub> , 300 mL/min
실시예 8	800	3 시간	대기, 1 atm

- [0095] <실험예 1> 리튬-알루미늄 층상 이중 수산화물의 소성 온도에 따른 산물의 XRD 분석
- [0096] 상기 실시예 1 내지 5의 (b) 단계의 소성 후 생성된 소성산물의 XRD 분석을 수행하였으며, 그 결과를 도 3에 나타내었다.
- [0097] 먼저, 실시예 1의 (a) 단계 후 생성되는 고형물은 리튬-알루미늄 층상 이중 수산화물(LiAl<sub>2</sub>(OH)<sub>7</sub>·2H<sub>2</sub>O) 구조를 나타내는 것을 확인하였다. 도 3을 참조하면, 각 온도별로 소성하여 얻어진 산물의 경우, LiAl<sub>2</sub>(OH)<sub>7</sub>, LiAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Li<sub>2</sub>Al<sub>4</sub>O<sub>7</sub>(LiAlO<sub>2</sub>/LiAl<sub>5</sub>O<sub>8</sub>) 등의 구조를 나타내고 있고, 700 °C 이상의 조건에서 산화리튬(Li<sub>2</sub>O)이 형성되는 것을 확인할 수 있었다.
- [0099] <실험예 2> 소성산물 및 수세 후 고형물의 XRD 분석 1, 수세액의 리튬 농도 분석
- [0100] 상기 실시예 1의 (b) 단계의 소성으로 얻어진 산물과, 이 산물을 수세 후 고액분리된 고형물의 XRD 분석을 수행하였으며, 그 결과를 도 4에 나타내었다.
- [0101] 도 4를 참조하면, 수세 후 고형물에서는 산화리튬(Li<sub>2</sub>O) 피크가 사라지고, 리튬-알루미늄 층상 이중 수산화물 피크를 보이는 것이 관찰되었다. 수세액의 ICP 분석결과, 리튬 이온의 농도가 약 200 ppm인 것으로 확인되었다.
- [0103] <실험예 3> 소성산물 및 수세 후 고형물의 XRD 분석 2
- [0104] 상기 실시예 6 및 7의 (b) 단계의 소성으로 얻어진 산물과, 이 산물을 수세 후 고액분리된 고형물의 XRD 분석을 수행하였으며, 그 결과를 도 5에 나타내었다.
- [0105] 도 5를 참조하면, 실시예 6 및 7의 리튬-알루미늄 층상 이중 수산화물의 소성으로 형성된 산화리튬(Li<sub>2</sub>O)의 산화반응, 탄산리튬(Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) 생성이 관찰되지 않았고, 대기 분위기에서 생성된 것과 같은 산화리튬의 피크가 강하게 나타났다. 수세 후 고액분리된 고형물의 산화리튬 피크는 사라지는 것으로 관찰되었다. 다만, 이산화탄소 분위기에서 소성된 산물의 수세 후 고형물은, 대기 분위기의 소성산물을 수세한 후 고형물에서 나타난 리튬-알루미늄 층상 이중 수산화물 조성이 나타나지 않는 것을 확인할 수 있었다.
- [0107] <실험예 4> 리튬 수용액 건조물의 XRD 분석
- [0108] 상기 실시예 8에서 최종적으로 제조한 리튬 수용액을 건조하여 고형물을 제조하였고, 이의 XRD 분석을 수행하였으며, 그 결과를 도 6에 나타내었다.
- [0109] 도 6을 참조하면, 주 생성물은 수산화리튬(LiOH, LiOH·H<sub>2</sub>O)으로 확인되었으며, 미량으로 리튬-알루미늄 층상 이중 수산화물 피크가 존재하였다. 이는 잔류한 알루미늄 이온이 리튬 이온을 함유한 수세척 용액과 농축과정에서 반응하여 재형성된 것으로 판단된다. 상기 알루미늄 이온은 (a) 단계에서 형성된 리튬-알루미늄 층상 이중 수산화물을 고액분리 후, 충분한 세척과정을 통해 제거할 수 있으며, (a) 단계의 여액의 반복적 사용을 통해 제거할 수 있다. 또한, (d) 단계의 농축 시 생성된 알루미늄 부산물은 여과를 통해 제거할 수 있다.
- [0111] 지금까지 본 발명의 일 양태에 따른 리튬 용액으로부터 알루미늄 화합물 첨가 및 소성을 통한 리튬 농축 회수방법 및 알루미늄 부산물 재순환 방법에 관하여 설명하였으나, 본 발명의 범위에서 벗어나지 않는 한도 내에서는 여러 가지 실시 변형이 가능함은 자명하다.
- [0112] 그러므로 본 발명의 범위는 설명된 양태에 국한되어 정해져서는 안 되며, 후술하는 특허청구범위뿐만 아니라 이 특허청구범위와 균등한 것들에 의해 정해져야 한다.
- [0113] 즉, 진술된 양태는 모든 면에서 예시적인 것이고, 한정적인 것이 아닌 것으로 이해되어야 하며, 본 발명의 범위는 상세한 설명보다는 후술될 특허청구범위에 의하여 나타내어진다. 특허청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 등

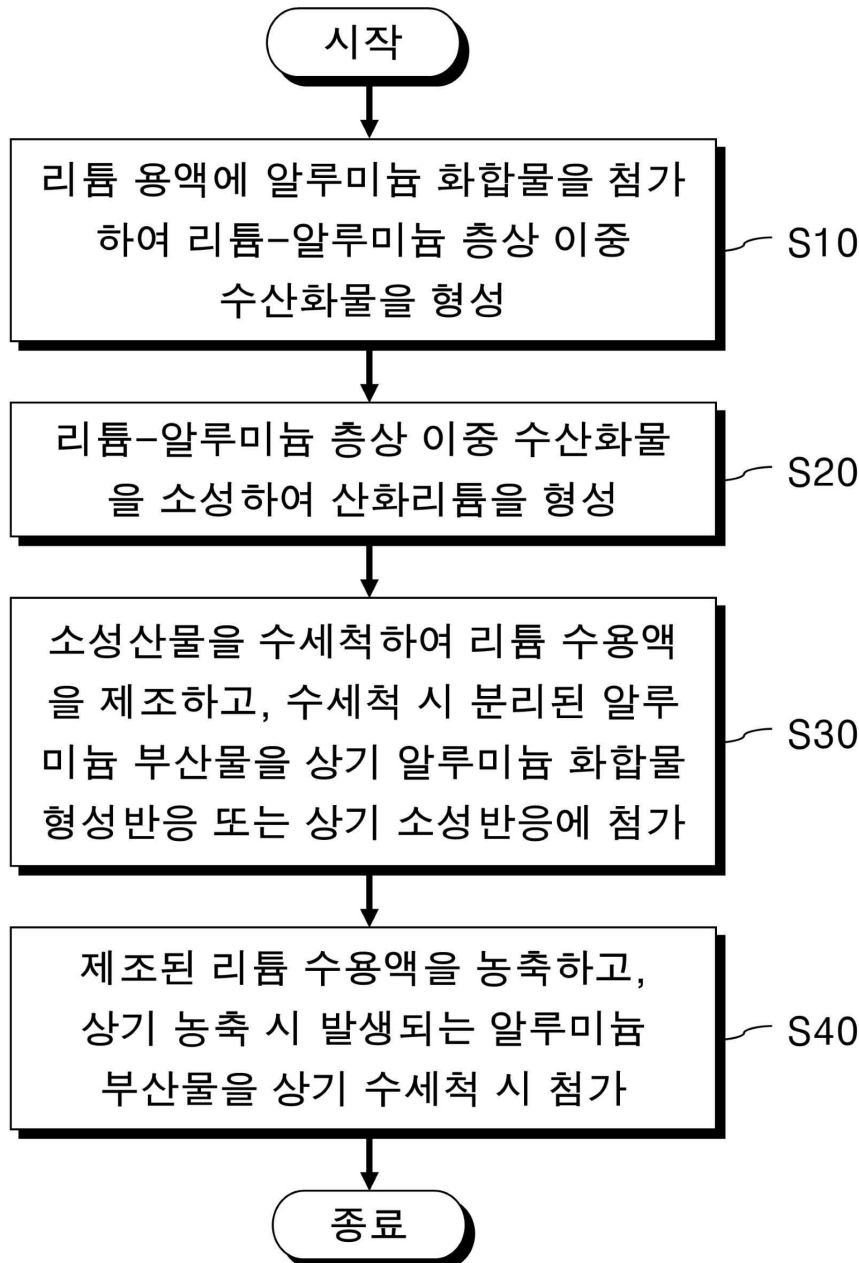
가 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

**부호의 설명**

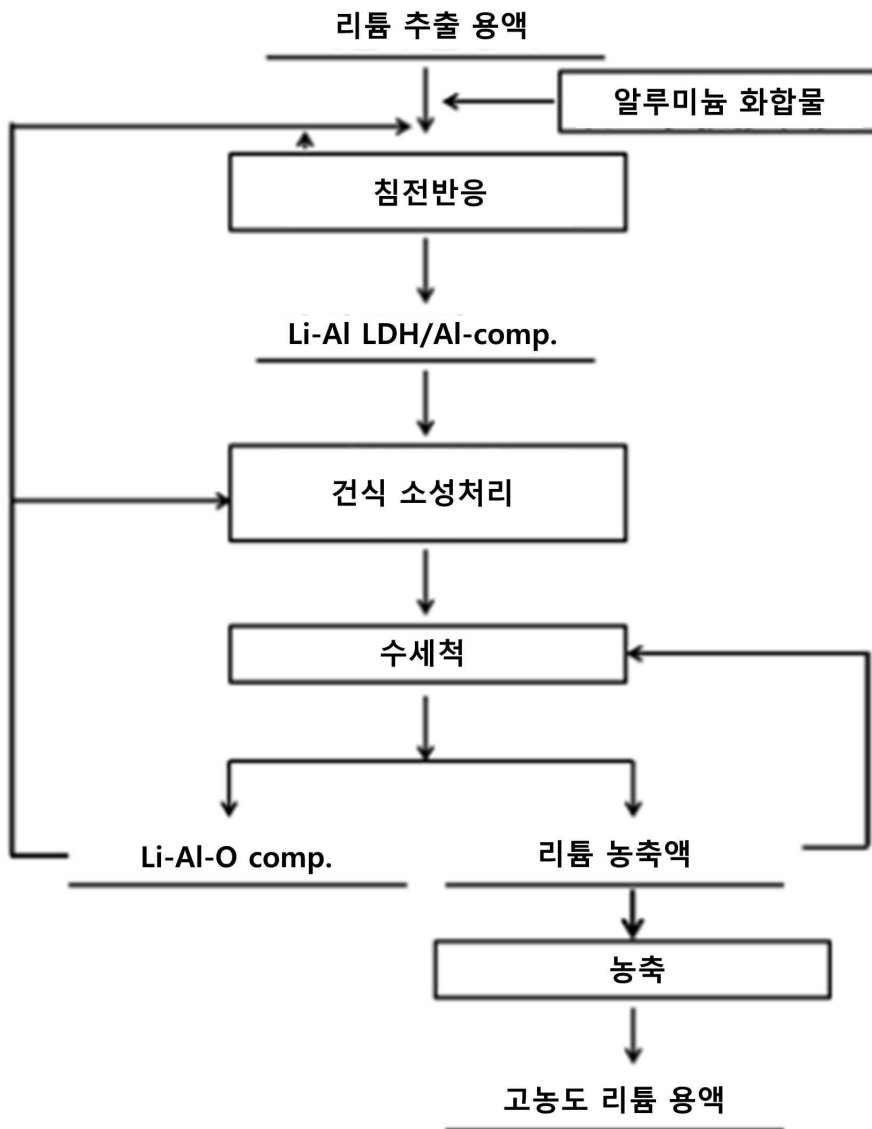
[0115] LDH : 층상 이중 수산화물

**도면**

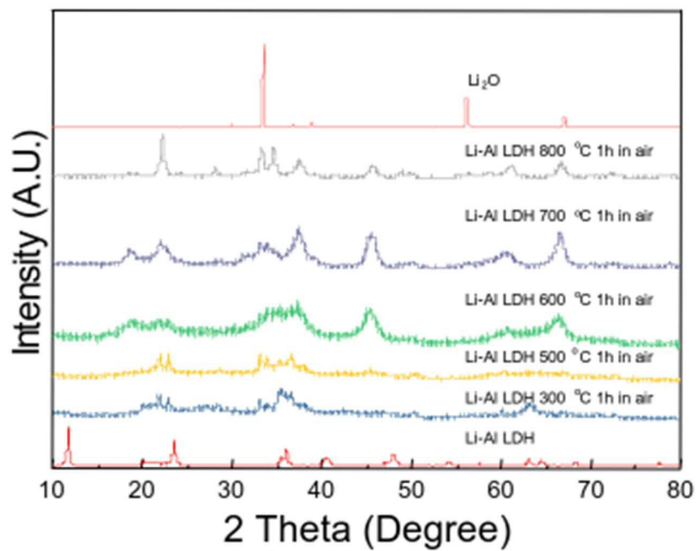
**도면1**



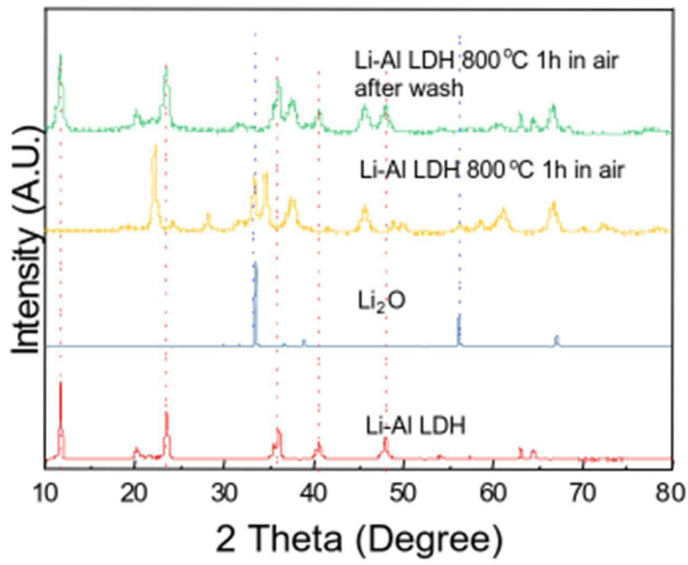
도면2



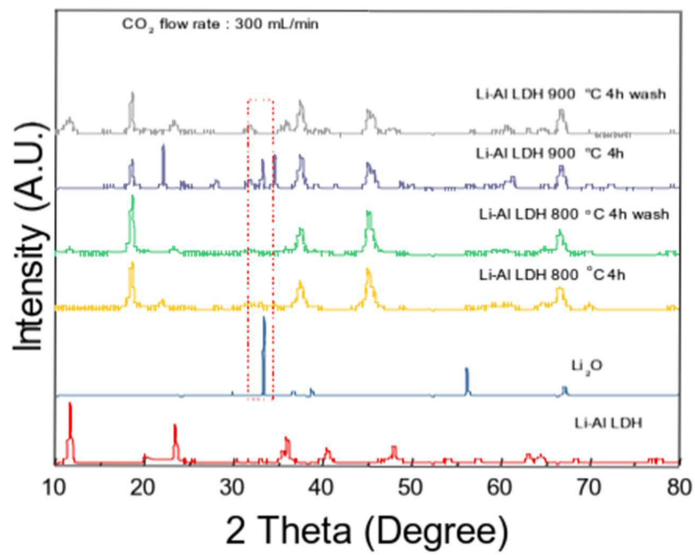
도면3



도면4



도면5



도면6

