

제 3 차년도  
최종보고서

KR-91(T)-14

海水로부터 리튬과 붕소의 回收(III)

A Study on the Recovery of Lithium and  
Boron from Seawater

연구기관

재단법인 한국동력자원연구소

과학기술처	一九九一年 十月 八日
-------	-------------------

과학기술처

## 提 出 文

科學技術處長官 貴下

本 報告書를 “海水로부터 리튬과 붕소의 回收”  
事業의 最終報告書로 提出합니다.

1991 年 8 月

主 研究 機關名：	韓國動力資源研究所
總括研究責任者：	金 俊 秀
責 任 研 究 員：	劉 孝 信
責 任 研 究 員：	車 源 民
先 任 研 究 員：	朴 馨 圭
研 究 員：	金 聖 敦
技 術 員：	李 厚 仁

## 요 약 문

### I. 제목

해수로 부터 리튬과 붕소의 회수 (III)

### II. 연구개발의 목표 및 중요성

산업의 고도화에 따라 리튬과 붕소가 첨단산업의 소재로서 용도가 다양해지고 그 수요가 증대하고 있다. 리튬과 그 화합물은 리튬전지, 내열자기 및 내열유리 배합체, 항공우주소재와 핵융합로의 합금원소등으로 쓰이며, 붕소와 그 화합물은 경질유리제조, 합금원료, 핵반응로등에 쓰이고 있다. 이러한 수요에 비해 지하 광물자원은 한정되어 있고 더우기 미국, 소련, 남미, 아프리카등 몇개국에 편재되어 있다. 특히 우리나라는 지하자원이 적고, 삼면이 바다인 관계로 해양자원 개발의 중요성이 높다할 수 있다. 또한 선진국들도 지하자원이 고갈되어 감에 따라 해수로부터 리튬과 붕소를 회수하는 기술개발에 대한 연구가 활발히 진행되고 있으며, 미국의 경우 상업적인 생산도 하고 있는 실정이다. 더우기 외국의 회수기술을 국내에 일괄적으로 적용시킬 수 없으므로 국내 해양자원의 특성에 맞는 새로운 회수기술 개발이 필요하다.

본 연구는 해수에 존재하는 리튬과 붕소를 회수하기 위하여, 해수로부터 소금을 제조하고 난 여액 즉, 간수로부터 리튬과 붕소를 분리, 농축시키고 이 농축액에서 리튬과 붕소의 화합물들을 제조해 내는 것을 연구의 일차적인 목표로 정하고 있다. 그리고, 우리나라에서는 아직까지 리튬과 붕소의 제조가 전무하며 기초적인 연구가 거의 없기 때문에 이 분야에 연구가 진행되어 있는 프랑스와 공동연구를 수행함으로써 상호

기술협력 및 기술축적을 강화하고자 하였다. 이러한 리튬과 붕소의 회수기술개발은 해양자원화 뿐만 아니라, 국내의 해수처리기술의 기반을 강화시킬 뿐 아니라 증가추세에 있는 수요층에도 일익을 담당하고, 해수로부터 마그네시아 크링커를 제조하는 공장과 같은 국내의 관련산업에 기술적인 파급효과를 미칠 것으로 기대된다.

### III. 연구개발의 내용 및 범위

해수중의 리튬이나 붕소를 회수하는 방법은 지하광물을 처리하는 공정과는 달리 용매추출법, 이온교환법 및 공침이나 분별결정법등이 사용될 수 있다. 본 연구에서는 제 1차년도에 문헌조사 및 기초연구를 통해서 해수중 리튬과 붕소를 분리, 농축하는 방법으로 이온교환법을 우선적으로 선정하였다. 1차년도 연구에서는 프랑스 MDPA사와 기술정보교환을 통하여 간수중 붕소를 이온교환법에 의하여 분리해서 6배로 농축시켰고, 리튬 회수에 대해서는 리튬흡착용 무기계 이온교환수지 SnSbA를 자체 합성하여 예비실험을 마쳤다.

2차년도에서는 1차년도에 선정한 음이온교환수지를 사용하여 간수중 붕소를 분리 농축시키고, 이 농축액으로부터 붕소화합물인 boric acid를 제조하며, 또한 1차년도에서 합성한 무기계 이온교환수지를 사용하여 붕소를 회수한 간수여액으로부터 리튬을 분리 농축시켜서 이로부터 리튬화합물인 탄산리튬을 제조하는 일관공정을 확립하는 것이 연구의 주내용이었다. 그리고 프랑스 MDPA사와 함께 이온교환수지법에 의한 붕소의 분리농축 외에 용매추출법에 의한 붕소의 회수에 대한 기초연구를 수행하여 이온교환법의 실험결과와 비교 검토하였으며 상호 연구결과의 교환과 토의를 진행하였다.

금년은 3개년연구중 마지막년도로서, 해수로부터 리튬과 붕소회수를 위하여 1, 2차년도에 확립한 일관된 공정을 Semi-Pilot 규모로 scale-up하여 연구를 수행함으로써 확립한 공정들의 재현성을 조사하고, 본 연구를 기업화 적용시 기초자료로 활용될 수



있도록 하는 것이 연구의 주내용이다. 또, 1, 2차년도에서 부족했던 리튬회수용 수지의 성능 개선실험과 공침법에 의한 리튬회수실험을 보완하고, 추가로 붕소와 리튬을 회수하고 난 간수여액의 활용을 위해서 간수중 마그네슘과 브롬회수에 관한 기초연구를 수행하여 간수에서 여러가지 유용성분들을 회수할 수 있는 일관된 공정을 제시하는 것까지를 연구범위로 정하였다.

#### IV. 본 연구개발 결과 및 활용에 대한 건의

본 3차년도의 Semi-Pilot 실험에서는 1,2차년도의 실험을 붕소의 경우는 4배, 리튬은 7.4배로 scale-up 하여 붕소와 리튬을 동시에 회수하는 연속 이온교환 컬럼장치를 제작 운용하였는데, 실험결과 2차년도에 확립했던 공정들의 재현성을 확인할 수 있었고, 본 연구에서 사용한 방법들이 기업화 규모로 활용될 때에도 공정기술상의 문제점은 없을 것으로 확인되었다. 또한 리튬회수용 SnSbA 수지합성시 Sb와 Sn의 몰 배합비를 조절하여 수지의 흡착성능을 개선할 수 있었고, 알루미늄염화물을 사용하여 공침법에 의한 리튬회수 실험결과 공침법에 비해서 SnSbA에 의한 이온교환법이 더 효율적임을 확인하였다. 그리고, 붕소와 리튬을 회수하고 난 간수여액의 재활용을 위하여 마그네슘과 브롬을 회수하는 방법을 기초실험과 문헌조사를 통하여 제시함으로써 본 연구 결과의 활용범위를 넓혔다.

이상과 같이 3개년에 걸쳐 수행한 연구결과들을 요약하면 다음과 같다.

1. 간수중의 붕소와 리튬을 분리 회수하는 방법으로는 이온교환법이 용매추출법이나 공침법보다 더 효과적이었으며, 본 연구를 통하여 간수로부터 이들 원소의 화합물인 붕산과 탄산리튬 분말을 얻기까지 일련의 공정을 확립하였다.
2. 사용 이온교환수지로는 붕소의 경우 상용 Amberlite IRA-743 수지, 리튬의 경우는 Antimony와 Tin의 몰비가 1.75인 합성 무기흡착수지 SnSbA가 효율적이다.

3. 이온교환법을 이용하여 간수로부터 붕소를 붕산의 형태로 회수하고, 붕소회수 후의 간수여액으로부터 리튬을 탄산리튬의 형태로 회수하였는데, 간수 1 리터당 약 40 마이크로그램의 붕산과 8 마이크로그램의 탄산리튬을 회수할 수 있다.
4. 1, 2차년도 연구 결과를 토대로 3차년도에 붕소는 4배, 리튬은 7.4배로 실험장치를 scale-up시켜서 붕소와 리튬을 동시에 회수하는 이온교환 연속컬럼장치를 semi-pilot 규모로 설치 운용한 결과 batch 컬럼에서의 실험결과가 재현성 있음을 확인할 수 있었고, 이는 기업화 적용시에 기초자료로 활용될 수 있다.
5. 붕소와 리튬을 회수 후 간수여액 중의 마그네슘 함량은 거의 변하지 않음이 확인되었으므로 간수여액을 마그네슘 회수에 재활용하고 마그네슘 회수 후에는 간수여액의 pH를 재조정하여 브롬을 회수하는 일련의 공정을 확립할 수 있었다.
6. 리튬의 경우는 원래 간수중에 존재하는 양이 미량이므로 간수로부터 회수되는 리튬의 양이 워낙 작을 뿐만 아니라, 그나마 국내에서 생산되는 간수량이 작기 때문에 아직까지는 본 연구를 국내에서 기업화시키는 것이 경제성은 없다고 판단된다. 그러나 붕소의 경우는 해수로부터 고순도의 마그네시아 크링커를 제조시에 전처리 단계로서 붕소의 제거가 필요하므로 본 연구결과를 마그네시아 제조공장에서 활용하면 고순도제품 생산은 물론 부산물로 붕산을 회수할 수 있는 잇점이 있으므로 경제성 면에서도 충분히 가치가 있다고 판단된다.

## Summary

### I. Title

A Study on the Recovery of Lithium and Boron from Seawater (III)

### II. Objective

Lithium and its compounds have been used for ceramics, heat-resistant glass, multipurpose greases, metallurgical alloying elements, air conditioning, batteries, aero-space material and further is anticipated that lithium can be used as blanket material in the nuclear fusion reactor due to the high thermal conductivity and the breeder for tritium, Also, boron and its compounds are used in the manufacture of various kinds of glasses, household and industrial appliances.

Compared with increasing the consumption of these materials, reserves of boron and lithium minerals are limited in a number of places such as U.S.A., Africa, U.S.S.R. and South America. We are experiencing a shortage, and it is becoming more expensive to mine. Therefore, an alternative source for these has to be found in conjunction with recent supply and demand situation. To aim this purpose, seawater is examined as a substitute resource to produce lithium and boron. Although concentrations of lithium and boron in the seawater are very low, their quantities are tremendous - estimated lithium and boron to be about

$2.5 \times 10^{15}$  kg respectively. Especially, our nation is surrounded by the good marine environment to explore seawater despite the scarcity of underground resources.

This study is to develop a process for the recovery of lithium and boron from bittern, which is the by-product in the manufacturing of salt from seawater, and to manufacture their compounds. By the way, there is no experience on the issue in our nation, this study has been carried in collaboration with MDPA CO. in France planning for a 3-year project. By the achievement of this technology the substitution for imported lithium and boron metals and their compounds of high cost can be made and that affects related industries such as battery, glass manufacturing, nuclear power, etc.

### III. Scope and Contents

The various processes such as ion exchange method, solvent extraction, coprecipitation and fractional crystallization have been considered for the recovery of lithium and boron from seawater. In this study, ion exchange method was preferably adopted in the first year based on a literature survey and inter-communication of the technical information with MDPA in France. Boron was effectively separated and concentrated six times from the bittern, and an inorganic ion exchanger SnSbA was synthesized for the recovery of lithium in the first year study.

The second year for this study included the separation and concentration of boron and lithium from the bittern as well as the manufacture of their



compounds. Boron and lithium components were separated and concentrated from the bittern using ion exchange method, and then boric acid and lithium carbonate were obtained by the acidification and the carbonation of sodium carbonate, respectively. In addition, the solvent extraction method for the recovery of boron and lithium was investigated basically together with MDPA in France, and the results were compared with those of ion exchange method.

The main research scope of this year, the last year of this project, is to run the semi-pilot plant in order to investigate the application of the continuous ion exchange process established in the second year and to accommodate the basic data of this study to an industrial field. It was tried to improve the adsorption capacity of lithium adsorbent, and the fundamental experiment for the recovery of lithium by the coprecipitation was done to compare the result with that of the ion exchange method in this year. Also, the basic studies on the recovery of magnesium and bromine were carried out in this study to re-use the bittern raffinate and to suggest the overall process to recover the valuable components from the bittern.

#### IV. Conclusion and Recommendation

The continuous ion exchange column equipment was scaled up four times as large for boron and seven half times in case of lithium as that used previously. The test results in the semi-pilot run showed good agreements to the experimental results acquired in the second year study, and verified the propriety of the process established in this study. According to results, it is

considered that there will be little technical problems if this study is applied industrially. The adsorption capacity of the lithium adsorbent was improved by the controlling of mole ratio of antimony and tin. It was to be confirmed by the experiment of coprecipitation that the ion exchange method was more effective than the coprecipitation for the recovery of lithium. Also, the application of this study can be extended to the recovery of magnesium and bromine by the suggestion of the overall processes for treatment of the bittern.

The results of this study are as follows:

1. From this study the continuous process for the recovery of boron and lithium as the form of boric acid and lithium carbonate can be established, and it is confirmed that the ion exchange method is more effective than the solvent extraction or the coprecipitation.
2. Amberlite IRA-743 resin is suitable for the recovery of boron, and the synthesized inorganic adsorbent SnSbA, mole ratio of Sb/Sn is 1.75, is effective for lithium.
3. 40 miligram of boric acid and 8 miligram of lithium carbonate can be recovered from one liter of the bittern by use of the ion exchange method.
4. It is confirmed by the test results of the semi-pilot scale run that the continuous process for the recovery of boron and lithium is reasonable, and the results can be used as basic data if this study is applied industrially.
5. The recovery of boron and lithium does not reduce the concentrations of magnesium and bromine, so magnesium and bromine can be recovered from the bittern raffinate according to the processes suggested in this study.

6. It is thought that in case of lithium there are economical difficulties in the application of this study to an industrial field, because the concentration of lithium in the bittern is very low and furthermore the present quantity of the domestic bittern is not enough for the industrial production. But, in case of boron, if this study is applied to the magnesia clinker manufacturing from seawater there is an economical merit of recovering of boric acid as the by-product in production of high purity magnesia clinker, because it is essential that boron should be removed previously in order to produce the high purity magnesia. So, it is recommended that this study can be applied to the related industry such as a high purity magnesia manufacturing as the process for the removal of boron.

# Contents

Chapter 1. Introduction	-----	1
Section 1. Status and Purpose of the Study	-----	1
Section 2. Work Scope of the Study	-----	7
Chapter 2. Study on the Recovery of Lithium and Boron	-----	9
Section 1. Ion Exchange Method	-----	9
1. Introduction	-----	9
2. Ion Exchange for the Recovery of Boron	-----	12
3. Ion Exchange for the Recovery of Lithium	-----	14
4. Continuous Ion Exchange for the Recovery of B and Li	-----	16
Section 2. Solvent Extraction Method	-----	18
1. Solvent Extraction for the Recovery of Boron	-----	18
2. Solvent Extraction for the Recovery of Lithium	-----	22
Section 3. Coprecipitation Method for the Recovery of Lithium	-----	25
Chapter 3. Recovery of Boron	-----	27
Section 1. Recovery of Boron from the Bittern	-----	27
1. Material	-----	27
2. Experiments	-----	29
3. Experimental Results and Discussions	-----	32



Section 2. Manufacture of Boric Acid from the Boron Eluate	-----	36
1. Experimental Method	-----	36
2. Results and Discussions	-----	38
Chapter 4. Recovery of Lithium	-----	42
Section 1. Recovery of Lithium by the Ion Exchange Method	-----	42
1. Material	-----	42
2. Experiments	-----	43
3. Experimental Results and Discussions	-----	45
4. Experiment for the Recovery of Li by the Coprecipitation	--	48
Section 2. Manufacture of Lithium Carbonate from the Lithium Eluate	-	50
1. Experimental Method	-----	50
2. Results and Discussions	-----	52
Chapter 5. Semi-Pilot Test	-----	56
Section 1. Continuous Ion Exchange Process for Recovery of B & Li	---	56
Section 2. Experiments	-----	58
1. Design and Manufacturing of Semi-Pilot Apparatus	-----	58
2. Test Procedure	-----	66
Section 3. Test Results and Discussions	-----	67

Chapter 6. Recycling of the Bittern Raffinate after Recovering B & Li --	71
Section 1. Recovery of Magnesium from the Bittern -----	71
1. Introduction -----	71
2. Experiments -----	72
3. Experimental Results and Discussions -----	73
Section 2. Recovery of Bromine from the Bittern -----	79
Chapter 7. Overall Discussion -----	83
Chapter 8. Conclusions -----	86
References -----	88
Appendix (Experimental Report of MDPA in France) -----	91

# 목 차

제 1 장 서론	1
제 1 절 연구개발의 현황과 목적	1
제 2 절 연구개발의 범위	7
제 2 장 리튬과 붕소의 회수기술에 대한 고찰	9
제 1 절 이온교환수지법	9
1. 개요	9
2. 이온교환법에 의한 붕소 회수기술	12
3. 이온교환법에 의한 리튬 회수기술	14
4. 이온교환법을 이용한 리튬과 붕소의 연속 회수공정	16
제 2 절 용매추출법	18
1. 용매추출법에 의한 붕소 회수기술	18
2. 용매추출법에 의한 리튬 회수기술	22
제 3 절 공침법에 의한 리튬의 회수	25
제 3 장 붕소의 회수	27
제 1 절 이온교환법에 의한 붕소의 분리농축	27
1. 시료	27
2. 실험	29
3. 실험결과 및 고찰	32

제 2 절	붕소 세출액으로부터 붕산의 제조	36
1.	실험방법	36
2.	실험결과 및 고찰	38
제 4 장	리튬의 회수	42
제 1 절	이온교환법에 의한 리튬의 분리농축	42
1.	시료	42
2.	실험	43
3.	실험결과 및 고찰	45
4.	공침법에 의한 간수중 리튬의 회수	48
제 2 절	리튬 세출액으로부터 탄산리튬의 제조	50
1.	실험방법	50
2.	실험결과 및 고찰	52
제 5 장	Semi-Pilot Plant 실험	56
제 1 절	리튬과 붕소회수를 위한 이온교환 연속공정	56
제 2 절	실험	58
1.	실험장치 및 제작	58
2.	실험방법	66
제 3 절	실험결과 및 고찰	67



제 6 장	리튬과 붕소 회수후 간수여액의 활용	-----	71
제 1 절	간수로부터 마그네슘의 회수	-----	71
1.	개요	-----	71
2.	실험방법	-----	72
3.	실험결과 및 고찰	-----	73
제 2 절	간수로부터 브롬의 회수	-----	79
제 7 장	종합검토	-----	83
제 8 장	결론	-----	86
참고문헌		-----	88
부록(한불 공동연구에 의한 프랑스 MDPAs의 연구결과)		-----	91

## 표 목 차

표 1.1	리튬과 붕소의 주요 용도 -----	2
표 1.2	리튬과 붕소에 대한 국내수입현황 -----	3
표 1.3	해수중에 존재하는 리튬과 붕소의 양 -----	4
표 2.1	Amberlite IRA-743 수지의 여러가지 용액에 대한 붕소흡착 실험결과 -	13
표 2.2	붕소산에 대한 추출제의 분류 -----	20
표 2.3	각종 alcohol계 용매의 분배 및 분리계수 -----	23
표 3.1	해수와 간수의 조성 -----	27
표 3.2	간수로부터 Amberlite IRA-743 수지에 의한 붕소회수시 세출액의 조성 -----	35
표 3.3	간수 이온교환 세출액 및 가열농축액중의 성분 분석결과 -----	38
표 3.4	간수로부터 부산제조까지 붕소의 물질수지 -----	40
표 3.5	붕소 회수시 양이온교환수지에 의한 간수세출액중 불순물 제거 실험결과 -----	41
표 4.1	붕소흡착 전후의 간수중 리튬농도 -----	42
표 4.2	리튬세출액의 주요성분 함량 -----	48
표 4.3	AlCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O에 의한 리튬공침시 공침전후 용액내 리튬함량 -----	49
표 4.4	간수로부터 탄산리튬 제조까지의 리튬의 물질수지 -----	54
표 5.1	Scale-Up 실험시 각 컬럼별 Solenoid Valve의 단계별 작동순서 및 시간표 -----	68
표 5.2	Scale-Up 시험에서 흡착시 Bed Volume별 붕소와 리튬함량 -----	69
표 5.3	Scale-Up 시험에서 세출시 Bed Volume별 붕소와 리튬함량 -----	70
표 6.1	간수 및 리튬을 회수한 후 간수여액중의 Mg와 Ca의 함량 -----	71
표 6.2	시료의 초기 pH와 첨가시약에 따른 간수중 Mg와 Ca의 성분 분석결과 -----	74

## 그림 목차

그림 1.1	리튬과 붕소회수에 대한 일반공정도 -----	5
그림 2.1	간수로부터 리튬과 붕소회수를 위한 연속공정 개요도 -----	17
그림 2.2	공침에 의한 리튬회수의 공정도 -----	26
그림 3.1	소금 생산과정에서 간수의 채취 -----	28
그림 3.2	붕소 이온교환 실험장치의 개요도 -----	30
그림 3.3	간수량에 따른 붕소의 흡착량 -----	32
그림 3.4	Amberlite IRA-743 수지에 대한 붕소의 세출곡선 (세출제: 10% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) -----	34
그림 3.5	온도 및 황산의 농도에 따른 H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> 의 용해도 곡선 -----	37
그림 3.6	붕소농축액중 침전물의 X선 회절 곡선 -----	39
그림 4.1	간수량에 따른 SnSbA의 리튬 흡착곡선 -----	45
그림 4.2	SnSbA 수지에 흡착된 리튬의 세출곡선 -----	47
그림 4.3	리튬세출액으로부터 탄산리튬 제조공정의 개요도 -----	51
그림 4.4	리튬세출액의 탄산화반응에 의해 얻은 Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 의 X선 회절곡선 ---	53
그림 5.1	간수로부터 붕산과 탄산리튬을 제조하기 위한 공정 개요도 -----	57
그림 5.2	이온교환 연속공정에 의한 붕소와 리튬회수용 Scale-Up 장치 개요도 -----	59
그림 5.3	이온교환 연속공정 실험장치의 솔레노이드밸브 컨트롤러의 정면 개략도 -----	61
그림 5.4	Scale-Up 이온교환장치의 부품배치 개략도 -----	63
그림 6.1	초기 pH와 첨가제 종류에 따른 간수중의 Mg 침전 회수율 -----	75
그림 6.2	간수여액으로부터 마그네슘을 회수하기 위한 공정 개요도 -----	78
그림 6.3	해수로부터 브롬 회수를 위한 공정 개요도 -----	82

## 사진 목차

사진 4.1	간수로부터 제조한 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 샘플의 입자형상: (a) 제조 샘플, (b) 제품시약, (SEM 배율 x1000).	----- 55
사진 5.1	간수로부터 붕소와 리튬을 동시에 회수하기 위한 이온교환컬럼 Scale-Up 장치의 Overview	----- 64
사진 5.2	이온교환 Scale-Up 장치의 컬럼	----- 64
사진 5.3	이온교환 Scale-Up 장치 콘트롤박스의 정면 사진	----- 65
사진 5.4	이온교환 Scale-Up 장치의 시료용기 배치 및 컬럼 Inlet 모습	--- 65



## 제 1 장 서 론

### 제 1 절 연구개발의 현황과 목적

오늘날 산업의 급격한 발전에 따라 첨단산업 소재로서 리튬과 붕소에 대한 수요가 점차 증가하고 있다. 리튬의 경우 세계 제2차대전 전에는 용도가 극히 일부에 지나지 않았으나 2차대전중 수소저장재료의 합금원소로서 필요성이 높아지면서 그 용도가 다양해져서 현재에는 리튬전지, 합금원소, 내열자기 및 내열유리의 배합체, 핵융합로, 항공우주재료 등에 널리 쓰이고 있다. 또한 붕소도 요업재료 및 유리제조용으로 수요가 급증하고 있다. 리튬과 붕소에 대한 주요용도를 살펴보면 표 1.1 과 같고 국내의 수입현황은 표 1.2 에 나타나 있다.

리튬과 붕소의 국내외적 수요증가에 비해 이들 원소의 지하광물자원은 한정되어 있고 더우기 북남미와 소련 및 아프리카등의 몇개국에 편재되어 있다 1). 이와같이 국내외적으로 수요와 공급을 고려하여 볼때 광석이외 형태의 리튬과 붕소에 대한 자원개발의 필요성이 크다. 이 중에서 해수에는 표 1.3 2) 에서 보는 바와 같이 리튬과 붕소의 농도는 작지만 무한한 해수량 때문에 풍부한 자원을 공급받을 수 있다. 그런데 국내에서는 지금까지 리튬과 붕소를 회수하거나 제조한 실적이 전무하고 해수로부터 리튬과 붕소를 얻는 기초연구조차 이루어지지 않고 있는 실정이다. 이에 반하여 미국 등 구미 선진공업국들은 지하광물자원이 고갈되어 감에 따라 해수로부터 이들을 회수하는 연구를 활발히 진행시켜 현재 미국의 Foote Mineral Co. 와 Kerr McGec Chemical Corp. 에서는 이를 이용한 상업적인 생산도 하고 있다. 해수로부터 효과적인 분리 농축방법이 개발된다면, 국내수요량의 공급은 물론 자원빈국인 우리나라로서는 삼면이

표 1. 1 리튬과 붕소의 주요 용도

화 합 물		용 도
리    튬	$\text{Li}_2\text{CO}_3$	내열자기, 내열유리의 배합체, 의약품 염류의 원료, 용융염 전해 첨가제, 흑백TV 브라운관 첨가제
	$\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$	비누, 다목적 윤활그리스, $\text{CO}_2$ 흡수제, Ni-Cd전지의 전해질 첨가용, 리튬화학품의 원료
	LiBr	흡수식 공조기기의 냉매 흡습제
	LiCl	흡습제
	LiOCl	전기용접봉, 표백살균용
	Li 금속	Li/S battery, 핵융합로의 blanket, 고전도체 제조의 탈 가스제, 합성고무 증합용 촉매
붕    소	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (Borax decahydrate)	세척제, 접착제, 방식제
	$\text{Na}_2\text{B}_5\text{O}_9, \text{NaB}_2\text{O}_5$ 등	해초, 해충제거약
	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	유리, 유리섬유, flux, 유리질의 enamel, 유약
	$\text{H}_3\text{BO}_3/\text{B}_2\text{O}_3$	붕소합금, 화장품, 핵반응로, nylon 섬유공업
	BN	다이아몬드기업
	$\text{B}_4\text{C}$ FeB	고경도물질 합금첨가제

표 1. 2 리튬과 붕소에 대한 국내수입현황

(단위 : ton)

년도		'83	'84	'85	'86	'87
화합물의 종류						
붕소	천연 붕산	-		-	41	-
	붕산칼슘광석	967	764	1,555	1,711	2,523
	산화 붕소	1.57	2.71	5.64	38.30	45.04
	오르로 붕산	1,101	1,387	1,584	2,204	2,737
	기타 붕산	582	273	93	87	150
	불화 붕소	0.19	0.33	0.26	3.19	0.97
	불화 붕산염	59.3	99.6	112.6	134.1	246.9
	붕산 소다	13,033	13,267	15,653	17,096	20,263
	기타 붕산염	13.2	31.3	14.0	29.6	50.0
	과 붕 산 염	34.7	42.7	11.9	17.0	35.3
	붕 화 물	0.78	0.44	0.30	0.83	0.77
	계	15792.74	15868.08	19,029.7	21362.02	26051.98
리튬	수산화 리튬	33	37.5	42.9	287	588.4
	탄산 리튬	32.3	159.5	151.6	166.0	309.2
	금속 리튬	-	0.02	0.56	0.97	1.25
	계	65.3	197.02	195.06	453.97	898.85

자료 : 무역총계년보

주 : 금속리튬의 양은 리튬전지의 수입량을 환산하여 합한 것임.

표 1.3 해수중에 존재하는 리튬과 붕소의 양

성분	해수중의 농도 ( $\mu\text{g/l}$ )	(A) 해수중의 전량 (억톤)	(B) 가격 (\$/Kg)	(A) x (B) 해수중의 자원량 (\$)	자유세계의 생산량 (t/y)
Li	170	2,330	45	$10.7 \times 10^{15}$	13,000
B	4,400	63,020	0.5	$3.14 \times 10^{15}$	

바다로부터 둘러싸여 있다는 점을 충분히 활용할 수 있기 때문에 기대 및 파급효과가 지대할 것이다.

해수에 있는 저농도의 리튬이나 붕소를 회수하는 공정은 광물로부터 회수처리와는 달리 주로 용매추출, 이온교환법, 공침 등의 방법을 사용하고 있다. 해수, 지하온천수, 염수 또는 Smackover oilfield water 등에 따라 약간의 차이를 보이고 있으나 전체의 공정도는 그림 1.1 과 같다.

이온 교환법은 고체 상태의 구조적 영구변화가 없는 상태에서 고액간의 이온의 가역적인 교환을 말하며, 수지는 주로 polymer matrix 의 구조에 이온이 기능적 형태로 치환되어 있다. 또한 capacity 이온의 평형상수, 반응속도론 등 화학적 성질과 형태, 크기, 밀도, 팽창율등 물리적 성질이 잘 배합되어야 좋은 수지로 이온교환에 효율이 좋다. 반응기로는 회분식 반응기 (batch reactor) 와 컬럼(column)이 있으나, 주로 컬럼이 많이 사용된다. 주요공정은 목적성분을 시료로부터 분리하는 흡착, 수세, 수지로부터 목적성분을 회수하는 세출 및 수지의 재생 등의 단위공정으로 구성된다. 용매추출법은 유기물질을 이용하여 유기상과 수용액상간의 분리계수에 의하여 목적성분



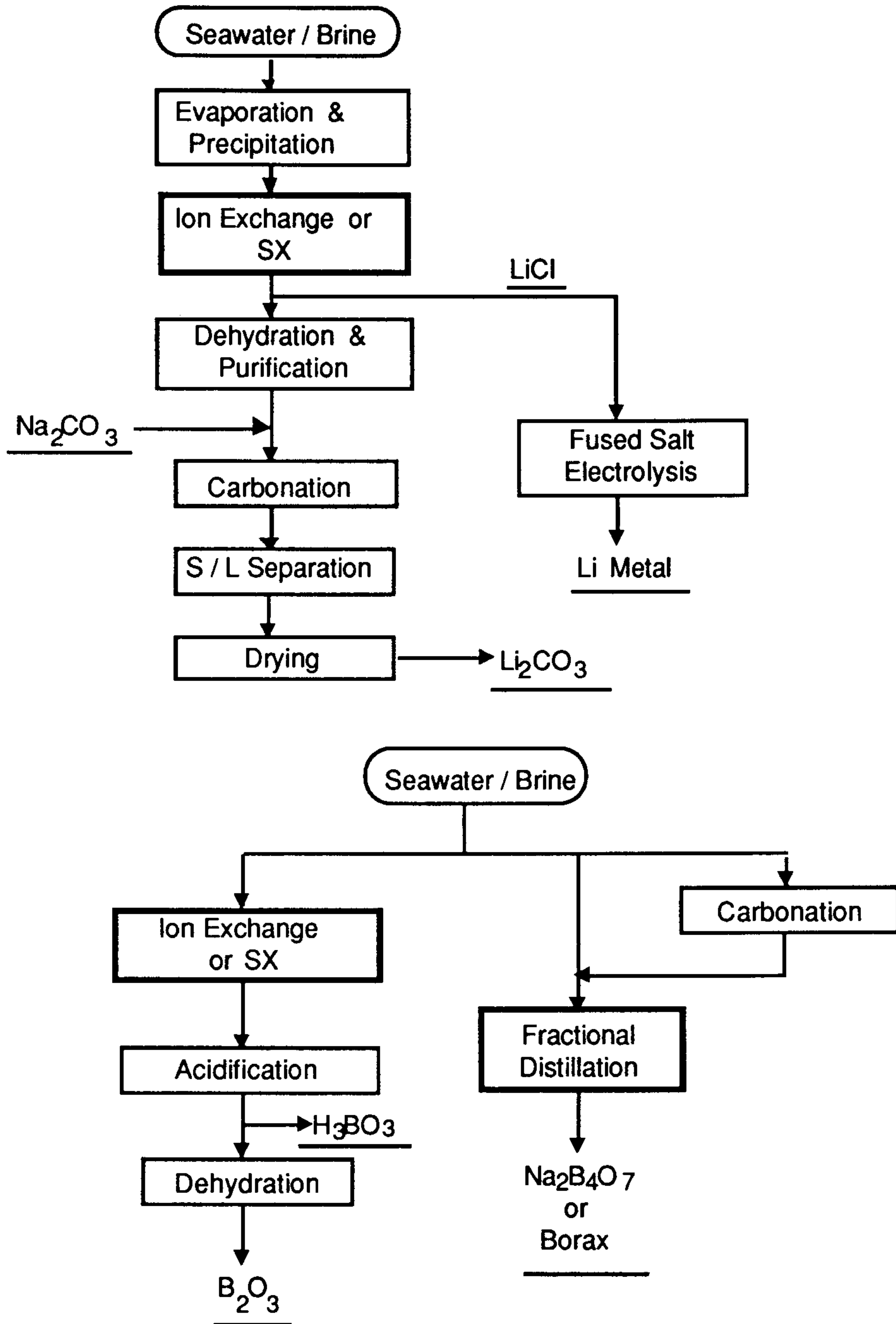


그림 1.1. 리튬과 붕소화수에 대한 일반공정도

을 추출하고 탈거를 통해 분리 정제하는 방법으로서 추출계수에 영향을 미치는 요인으로는 수용액상과 유기상의 부피비, 추출제농도, 온도, pH, 수용액중의 금속이온농도 등이 있다. 공침법은 리튬회수를 위하여 간수나 염수에 알루미늄염화물이나 황화물을 첨가하여 용액의 농도와 pH조정에 의하여 첨가한 알루미늄염이 분해해서 새로운 알루미늄수산화물 또는 산화물로 석출될 때 용액내 리튬이 석출된 침전에 흡착되어 공침됨으로써 리튬이 분리되는 방법이다<sup>3-7)</sup>.

본 연구는 해수에 존재하는 리튬과 붕소를 회수하기 위하여 해수로부터 소금을 제조하고 난 여액 즉, 간수로부터 리튬과 붕소를 분리, 농축시키고 이 농축액에서 리튬과 붕소의 화합물들을 제조하는 것을 연구목표로 정하여 3개년에 걸쳐 연구를 수행하였다. 그리고, 우리나라에서는 이직까지 리튬과 붕소의 제조가 전무하고 기초적인 연구가 거의 없기 때문에 이 분야에 연구가 진행되어 있는 프랑스와 공동연구를 수행함으로써 상호 연구협력 및 기술축적을 강화하였다.

각 차년도별 연구목표는 우선 1차년도에는 간수로부터 리튬과 붕소의 회수를 위한 최적방법의 선정에 있었고, 2차년도에는 1차년도에 채택한 방법에 의하여 해수로부터 리튬과 붕소의 화합물을 제조하는 공정확립과 샘플을 제조하는 것이었으며, 금번 3차년도에서는 1, 2차년도의 연구결과를 실제 생산에 적용할 수 있도록 Semi-Pilot Scale 장치를 제작 및 실험하는 것이다.

이러한 연구목표하에서 해수로부터 리튬과 붕소 회수를 위한 분리정제기술을 확립함으로써 이 분야에 대한 국내의 기술축적을 강화하고 국내 해양자원의 활용에 기여코자 하는 것이 본 연구의 목적이다. 이는 자원전략화에 대비한 국내의 기술개발이라는 데 중요한 의의가 있다고 할 것이다.

## 제 2 절 연구개발의 범위

본 연구는 프랑스 MDPA사와 국제공동연구를 수행하여 해수로부터 리튬과 붕소를 회수하여 각기 금속 또는 화합물을 제조할 수 있는 기술을 개발할 목표로 1988년도부터 3개년 계획으로 수행하였다. 연구개발 범위는 해수로부터 소금을 제조하고 난 간수로부터 리튬과 붕소를 각기 분리 및 농축시키고, 이 농축액들로부터 리튬과 붕소의 화합물인 탄산리튬( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) 과 붕산( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) 을 제조하기까지의 단위공정별 연구와 연속공정의 확립 및 이를 실제 생산에 적용하기 위한 Semi-Pilot Scale 장치의 제작 및 운용까지로 정하였다.

1차년도의 연구범위는 리튬과 붕소 회수방법의 선정과 실험장치의 제작 및 간수로부터 리튬과 붕소성분을 분리 및 농축하기 위한 기초실험이었다. 주요 연구내용은 문헌 조사와 프랑스측과의 기술협력을 통하여 리튬과 붕소회수방법으로 이온교환수지법을 우선 선정하고, 붕소의 분리 및 농축에 Amberlite-IRA 743 이라는 상용 음이온교환수지를 사용하여 기초실험을 컬럼장치에서 수행한 것과, 리튬회수용 수지로서 무기계이온수지 Tin Antimonate( $\text{SnSbA}$ ) 를 선정하여 이를 실험실에서 합성한 것이다.

2차년도에는 해수로부터 붕소화합물과 리튬화합물을 제조하는 연속공정을 확립하는 것까지를 연구범위로 정하여 먼저 1차년도에서 선정한 수지들의 성능을 다른 수지들의 경우와 비교실험을 하고, 선정된 음이온교환수지를 사용하여 간수중 붕소를 분리농축시킨 후 이 농축액으로부터 붕소화합물인 붕소산(Boric Acid:  $\text{H}_3\text{BO}_3$ )을 제조하였으며, 리튬의 경우에는 무기계 이온수지를 사용하여 붕소를 회수하고 난 간수여액으로부터 리튬화합물인 탄산리튬( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ )을 제조하였다. 그리고 프랑스 MDPA사와 함께 이온교환수지법 외에 용매추출법에 의한 리튬과 붕소의 회수에 대한 기초연구를 수행하였으며, 상호 연구결과의 교환과 토의를 진행하였다.

이번 3차년도는 최종연구년도로서 1, 2차년도에 확립한 분리, 회수공정들을 종합하여 간수로부터 목적성분을 분리 회수하는 흡착과 세출 공정을 리튬과 붕소에 대해서 동시에 행하는 연속식 이온교환컬럼장치(Continuous Ion Exchange Column)를 제작하여 실험실 규모의 Semi-Pilot Scale 실험을 수행하는 것을 주 연구범위로 정하였다. 그리고 해수에서 마그네슘과 브롬을 회수하는 방법에 대한 기초연구를 병행하여 해수로부터 리튬, 붕소 및 마그네슘과 브롬 회수까지의 일관공정도를 작성함으로써 리튬과 붕소를 회수하고 난 간수여액의 활용방안과 본 연구결과를 실제 마그네슘과 브롬 생산 라인에 적용하는 안을 제시하고자 하였다.



## 제 2 장 리튬과 붕소의 회수기술에 대한 고찰

### 제 1 절 이온교환수지법

#### 1. 개요

이온교환수지법은 용액을 고체수지와 접촉시켜 용액중에서 추출하고자 하는 성분 이온을 수지의 기능기(functional radical)와 교환하여 용액내 유기성분을 회수하는 방법으로서, 이온의 추출단계는 목적하는 성분이온을 용액으로부터 고체수지로 분리시키는 흡착(sorption)단계, 흡착된 이온을 수지로부터 산이나 알칼리 용액으로 회수하는 세출(elution)단계 및 수지를 재사용하기 위한 재생(regeneration)등 3단계로 구성된다. 사용되는 수지는 회수할 이온이 양이온이나 음이온이나에 따라서 양이온수지와 음이온수지로 대별이 된다. 이 수지는 화학반응에 유용한 양이온이나 음이온을 띄운 전해질이라고 간주될 수 있는데, 그 구조는 대개 cross-linking 하는 분자들에 의해 결속되어 있는 고분자 사슬의 3차원적인 그물구조에 양이온이나 음이온을 가진 기능이 치환되어 부착되어 있다.

만일 수소이온 형태를 가지고 있는 강산성 양이온 교환수지(RH)를 저농도의 금속이온 용액중에 장입하면 금속이온( $M^+$ )과  $H^+$  이온의 교환이 일어나며 종국적으로 다음식과 같이 평형에 도달된다.



열역학적 평형상수  $K_a$  는 다음과 같다.

$$K_a = \frac{a_{H^+} \cdot a_{RM}}{a_{M^+} \cdot a_{RH}} \quad (2.2)$$

여기에서  $a_{H^+}$  는 수용액상의 이온들의 활동도를 나타내며,  $a_{RH}$  와  $a_{RM}$  는 수지상에서



각 이온의 활동도를 나타낸다. 그러나 수지상의 이온의 활동도는 측정할 수 없기 때문에 식 (2.2)를 편리하게 농도로서 표시하면 다음 식 (2.3)과 같다.

$$K_H^M = \frac{[H^+] \cdot [M^+]}{[M^+] \cdot [H^+]} \quad (2.3)$$

여기서, [ ]는 수용액상의 이온농도를, [-]는 수지상의 이온농도를 나타낸다.  $K_H^M$ 는 상대선별계수라고 하며 동일한 농도의 수소이온과  $M^+$ 이온을 가진 용액에서 수지가 수소이온 대신에  $M^+$  이온을 구인하는 능력을 의미한다. 양이온수지는  $Li^+$  이온을 제외하고 수소이온과 제일 적은 친화력을 가지고 있고 보통 수소이온 형태로 사용되기 때문에 수소이온은 양이온 선별계수를 위해 제일 편리한 참고로 이용되고 있다. 이 선별계수의 수치는 수용액상에서 그 이온의 농도와 이온세기(ionic strength)에 좌우된다. 또한 이온교환수지의 성질, 예를 들면 functional group 형태나 cross-linkage의 정도에 달려있다. 이러한 현상들을 고려하여 초기의 연구자들은 저농도에서의 금속이온들의 상대선별을 정하였고 그 순위는 다음과 같다.

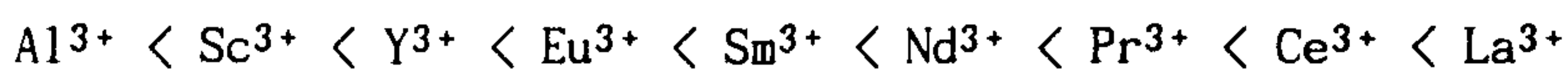
1가 양이온 :



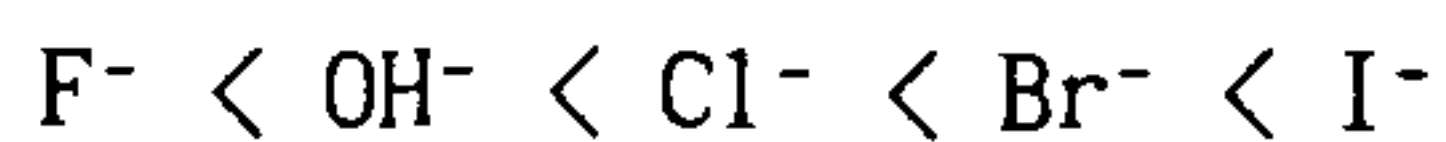
2가 양이온 :



3가 양이온 :



1가 음이온



일반적으로 저농도 용액의 경우 선별계수는 원자번호와 원자가가 증가함에 따라 동시에 증대된다. 선별의 기준은 Gibbs-Donnan 평형<sup>8)</sup>의 가정에 의하여 수지상내의

이온의 활동도계수 및 팽창 (swelling) 에너지와 관련이 있다. 이 이론을 이용하여 두개의 이온 A, B에 대한 선별계수를 구하는 간단한 식은 다음과 같다.

$$\ln K_{A^B} = \ln\left(\frac{\gamma_B}{\gamma_A}\right) - \ln\left(\frac{\bar{\gamma}_B}{\bar{\gamma}_A}\right) + \pi \cdot (\bar{V}_A - \bar{V}_B) \cdot RT \quad (2.4)$$

여기서  $\gamma$ 와  $\bar{\gamma}$ 는 수용액상과 수지상중의 활동도계수,  $\bar{V}$ 는 수지중의 이온의 부분몰 용적(partial molar volume),  $\pi$ 는 수지의 팽창압력 (swelling pressure)을 나타낸다. 저농도 용액의 경우  $\ln(\gamma_B/\gamma_A)$ 항은 영에 가까워서  $K_{A^B}$ 는  $\bar{\gamma}_A/\bar{\gamma}_B$ 에 비례하며 또  $\exp[\pi(\bar{V}_A - \bar{V}_B)RT]$ 에 좌우된다. 만일 어느 수지를 고농도의 전해질이라고 본다면 적어도 1가이온의 경우  $\bar{\gamma}_A/\bar{\gamma}_B$ 와  $\exp[\pi(\bar{V}_A - \bar{V}_B)RT]$ 항들은 K치를 상기한 선별순서가 되도록 할 것이다. 이온교환수지로서 금속이온에 대한 친화력은 분배계수(D)로 표시할 수 있고 다음과 같이 정의한다.

$$D = \frac{\text{수지상중의 금속이온 농도}}{\text{수용액상중의 금속이온 농도}} \quad (2.5)$$

D 값이 클수록 특정한 금속이온에 대한 수지의 친화력이 더 크다. 또한, 두 금속이온의 분배계수를 비교하는 것도 이온교환법에서 중요하므로 그 비율을 분리계수(separation factor),  $\alpha_{A^B}$ 라고 하며 다음식 (2.6)과 같이 정의한다.

$$\alpha_{A^B} = \frac{D_B}{D_A} \quad (2.6)$$

이 분리계수는 한 이온의 다른 이온과의 상대적인 선택성을 나타내며, 선별계수와 유사한 의미를 가지고 있다.

## 2. 이온교환법에 의한 붕소 회수기술

붕소는 해수중에 대부분 borate 이온의 형태로 존재한다. 따라서 해수중 붕소를 수지에 흡착시키기 위해서는 수지는  $\text{OH}^-$ ,  $\text{Cl}^-$  등과 같이 음이온 성분을 갖는 수지를 사용하여 수지내 음이온성분에 해수중의 borate 이온을 치환시켜야 한다. 또 붕소가 흡착된 수지에서 붕소를 회수하기 위해서는 강산을 세출제로 사용하여야 하며 수지에서 붕소가 떨어져 나가면 수지를 재사용하기 위해 수지에 음이온을 다시 보충해주는 수지 재생 과정을 거쳐야 한다.

붕소의 경우, 음이온 교환수지에 의한 borate 이온의 흡착에 대하여 염화물 형태의 붕소농도에 따른 실험결과를 Everest 와 Popiel<sup>10)</sup> 가 발표하였다. 강염기의 음이온 교환수지인 Amberlite IRA-400 는  $\text{BO}_2^-$ ,  $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ ,  $\text{B}_5\text{O}_8^{2-}$  등을 포함하는 용액에서 pH 에 따라 흡착정도가 변한다. 특히 저농도의 붕소를 함유한 용액에서는 주로  $\text{HBO}_3^{2-}$  나  $\text{BO}_3^{3-}$  형태로의 흡착이 되며 pH 는 9.6 이 최적인 것으로 발표되었다. Kunin 과 Preuss<sup>11)</sup> 는  $\text{BO}_2^-$  나  $\text{BO}_3^-$  를 선택적으로 흡착할 수 있는 특수 이온교환 수지를 개발하여 관개용수, 간수, 원자로의 냉각수로부터 붕소의 제거에 이용하였으며, 개발한 수지의 성능을 상업화된 Amberlite IRA-401 및 Amberlite IR-45 와 비교 분석하여 우수성을 설명하였다. 또한, Mehlretter et al.<sup>12)</sup> 의 연구결과에 의하면 상용화되고 있는 amin 계의 수지들은 자체의 높은 염기성과 salt-splitting 작용으로 인해 NaCl의 존재하에서는 수지의 교환능이 감소하며  $\text{MgCl}_2$  도 같은 효과가 있음을 설명하였다.

최근에는 Rohm and Haas 사에서 음이온교환수지 Amberlite IRA-743<sup>13)</sup> 을 개발하여, 표 2.1 과 같은 다양한 조건의 용액에서 붕소회수 결과를 보고하였고, 고농도의 양이온 또는 음이온과 공존하는 저농도의 붕소도 선택적으로 흡착, 추출이 가능하다고 발표하였다. 공동연구기관인 프랑스 MDP A 사에서는 이 Amberlite IRA-743 수지를 사용

하여 간수중의 붕소회수 실험을 한 결과, 수지 단위 liter 당 간수유속 7.5 l/hr 에서 약 2.6 그램의 붕소가 흡착되며, 흡착율도 우수하다는 결과를 보고하였다. 따라서 본 연구에서도 1차년도에 이 Amberlite IRA-743 수지를 사용하여 간수를 수지에 통액시켜 시간에 따른 간수폐액의 붕소농도를 조사하여 수지의 흡착용량을 구하였고, 10 % 황산으로 수지를 세출하여 붕소를 분리농축한 결과 수지의 우수성이 확인된 바 해수중 붕소를 회수하기 위한 수지로서 이 수지를 선정하였다.

표 2.1 Amberlite IRA-743 수지의 여러가지 용액에 대한 붕소흡착 실험 결과<sup>13)</sup>

Solution	pH	Solution Concentration (ppm)	
		Original Boron	Final Boron
5 % H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		10.5	3.1
10 % H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		10.8	3.2
4 % HCl		10.7	2.9
0.2M NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O	4.6	10.8	1.9
0.2M Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	8.7	10.4	0.5
10 % Mannitol		8.1	0.8
1 g U/l added as UO <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ·3H <sub>2</sub> O	3.1	10.2	2.6
4 % NaOH		10.4	0.6
4 % NH <sub>4</sub> OH		11.3	0.5
500ppm CaCl <sub>2</sub> (Calc'd as CaCO <sub>3</sub> )	6.4	10.9	0.0
Deionized water	10.7	0.1	



### 3. 이온교환법에 의한 리튬회수 기술

리튬은 해수중에 리튬이온으로 존재한다. 그러나 해수중에는 리튬 이외에도 Ca, Mg, K, Na 등 다른 양이온들이 리튬보다 훨씬 많은 양이 존재하며, 이들 원소는 모두 리튬보다 원자 반경이 커서 단순한 양이온교환수지는 대부분 다른 이온들에 대한 리튬의 선택적 흡착성이 없기 때문에 이온교환수지법에 의한 리튬의 회수에는 어려움이 따른다.

Steinberg 와 Dang<sup>14)</sup> 는 해수를 태양열에 의해 증발농축시킨 후 Dowex-50 양이온 교환 수지를 사용하여  $\text{Li}^+$  을 흡착시켜 분리하고 다시 묽은 염산으로 세출하여  $\text{LiCl}$  을 농축시킨 후 용융염 전기분해를 통하여 Li 금속을 얻는 일련의 공정을 제시하였다. 즉, 해수를 농축조에서 수분을 증발시킨 후 중력에 의해 결정조로 흘러보내면  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{MgCl}_2$  의 순서로 침전되며 반면에  $\text{LiCl}$  은  $10^6$  배 이상으로 농축되어야만 침전이 되기 때문에 공침에 의한 Li 이온의 손실은 적다. 이를 Dowex 50-X16 이온교환수지층을 통과시키면 K, Na, Li, Mg 의 순으로 양이온 교환 흡착되고 다시, 0.2 - 0.5 N 염산 용액으로 세출시켜  $\text{LiCl}$  용액을 얻는다. 이것을 가열하고 전기분해하여 Li 금속을 얻는 것이다. 이 방법에 의하면 생산비가 2.2 - 2.3 cent/g-Li 으로 추정되어 광물을 재래적인 처리방법에 의해 얻은 2 cent/g-Li 에 비해 별 차이가 없어 경제성도 있다. Abe 와 Chitrakar<sup>15)</sup> 는 Titanium Antimonate( $\text{TiSbA}$ ) 양이온 무기계흡착제를 합성하여 해수로부터 리튬의 회수를 분배계수, 타 알칼리 금속이온들의 영향, 리튬이온의 농도등의 변수로 설명하였다.

특히 이와 비슷한 Tin Antimonate( $\text{SnSbA}$ )는 타 알칼리 금속이온에 비해서 Li 의 선택적인 흡착율이 더욱 양호함을 실험에 의해 입증하였다.  $\text{TiSbA}$  가  $\text{Na} < \text{K} < \text{Rb} < \text{Li} < \text{Cs}$  의 순으로 흡착되는 것에 비해  $\text{SnSbA}$  는  $\text{Na} < \text{K} < \text{Rb} < \text{Cs} < \text{Li}$  로 훨씬 선택도가 큰 것으로 나타났다<sup>16)</sup>. 그런데, 이들 무기계흡착제에 의해 흡착된 리튬이온은 질



산용액에 의해 효과적으로 세출되긴 하지만, 세출시에 수지표면에 일부 흡착된  $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{Mg}^{++}$ ,  $\text{K}^+$  등의 양이온이 함께 세출되는 문제점이 있다.

Koyanaka 와 Yasuda<sup>17)</sup> 는 양이온 교환수지인 Dow Chemical 사의 Retardion 11A-8 을 사용하여 리튬이온을 흡착시킨 후 50 % 에틸알콜로 용리하여 해수중의  $\text{Li}^+$  농도를 30배 이상 농축하였다. 그러나 해수중에 있는  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  중  $\text{Mg}^{2+}$  에 의해  $\text{Li}^+$  흡착율이 가장 큰 영향을 받아 저하되며, 여러 단계로 조업을 할 경우 수지의 흡착율이 저하되기 때문에 공업화에는 어려움이 많을 것으로 보고하였다. Uesugi Murakami<sup>18)</sup> 는 Dowex 50-X8 을 사용하여 column test 로써 해수중에 포함되어 있는 금속이온들의 영향을 조사하였다. Ooi 등<sup>19)</sup> 은 미세동공이 많은  $\text{HMnO}$  의 무기계 흡착제를 사용하여  $\text{Li}^+$  보다 이온반경이 큰 다른 알칼리 금속들을 미세동공으로 통과하지 못하게 함으로써  $\text{Li}^+$  의 선택적인 흡착에 성공하였다. 이 흡착된 리튬은 염산용액에 의해 쉽게 세출되며 흡착과 세출을 반복하여도  $\text{HMnO}$  는 화학적 안정성이 좋은 것으로 보고하였다. 또, Schultze 와 Bauer<sup>20)</sup> 는 Al-Li 무기계흡착제를 합성하여 sodium silicate 와 pelletizing 하여 염수로부터 Li 의 회수를 연구하였다. 그 결과 흡착제 1 g 당 2 mg 의 Li 이 흡착되며 Ca, Fe, Mn 및 Zn 의 이온농도에 영향을 받지 않고 탈이온수에 의해 리튬은 90 % 탈착되며 60 % 의 Mn, 10 % 의 Zn 도 같이 탈착됨을 알았다. Li, Mn, Zn 의 흡착과 탈착에 대한 특성으로 미루어 보아 무기계흡착제에서 Li 의 흡착기구는 일반적인 이온교환에서의 기구와는 상당히 다른 양상을 나타낸다.

이상의 검토에서 보듯이 해수로부터 리튬을 회수하기 위한 이온교환수지는 계속적인 연구가 진행되고 있지만, 리튬에 대한 선택흡착성이 우수한 수지는 아직까지 제품화된 것이 없는 실정이다. 본 연구에서는 리튬 회수를 위하여 우선 무기계 이온수지를 조사한 결과 SnSbA 와  $\text{HMnO}$  에 주목하게 되었는데,  $\text{HMnO}$  는 수지합성에 많은 어려움이 따르고 또한 수지의 흡착능에 있어서 SnSbA 가  $\text{HMnO}$  보다 약간 우수하므로 <sup>21)</sup> SnSbA

를 리튬회수용 수지로 일차 선정하여 1차년도에 수지의 합성을 끝마쳤고, 2차년도에는 합성한 수지를 사용하여 리튬의 분리흡착 실험을 수행하였다.

#### 4. 이온교환법을 이용한 리튬과 붕소의 연속 회수공정

리튬과 붕소는 해수중에서 각각 양이온과 음이온의 형태로 존재하므로 해수 또는 간수를 음이온교환수지에 통과시켜서 붕소를 제거하고 난 여액을 다시 양이온교환수지에 통과시킴으로써 리튬을 회수할 수 있다. 따라서 리튬과 붕소를 그림 2.1 과 같이 한 공장내에서 일관적으로 연속해서 제조해 낼 수 있다.

그림 2.1 은 간수로부터 붕소와 리튬 화합물을 제조하는 과정을 이들 성분들이 분리, 농축되가는 단계별로 작성한 것이다. 이 그림에서 (1), (2) 단계와 (6), (7) 단계의 단위공정들에 이온교환법 또는 용매추출법이 적용되는데, 전체 공정도를 보면 이 단계에서 목적성분이 간수로부터 세출액으로 분리되어 농축되기 때문에 이러한 불순물의 제거와 성분조절에 어려움이 예상된다. (3)과 (8) 단계는 목적성분의 농축액을 가열등의 방법으로 재농축하는 단계이다. (4)와 (9)단계는 화합물을 만드는 단계인데, 여기서는 붕소와 리튬의 여러가지 화합물들 중에서 가장 기본이 되는 Boric Acid( $H_3BO_3$ ) 와 탄산리튬( $Li_2CO_3$ ) 을 제조하는 것을 구상하였다. Boric Acid 를 만드는 공정 (4)는 농축액의 산도를 높이는 acidification 공정이고, 탄산리튬을 만드는 공정 (9)는 농축액의 carbonation 공정이다. 그리고, 붕소와 리튬을 회수하고 난 간수는 여기서 다시 마그네슘이나 브롬과 같은 유가성분 회수를 위하여 재처리하거나 버린다.

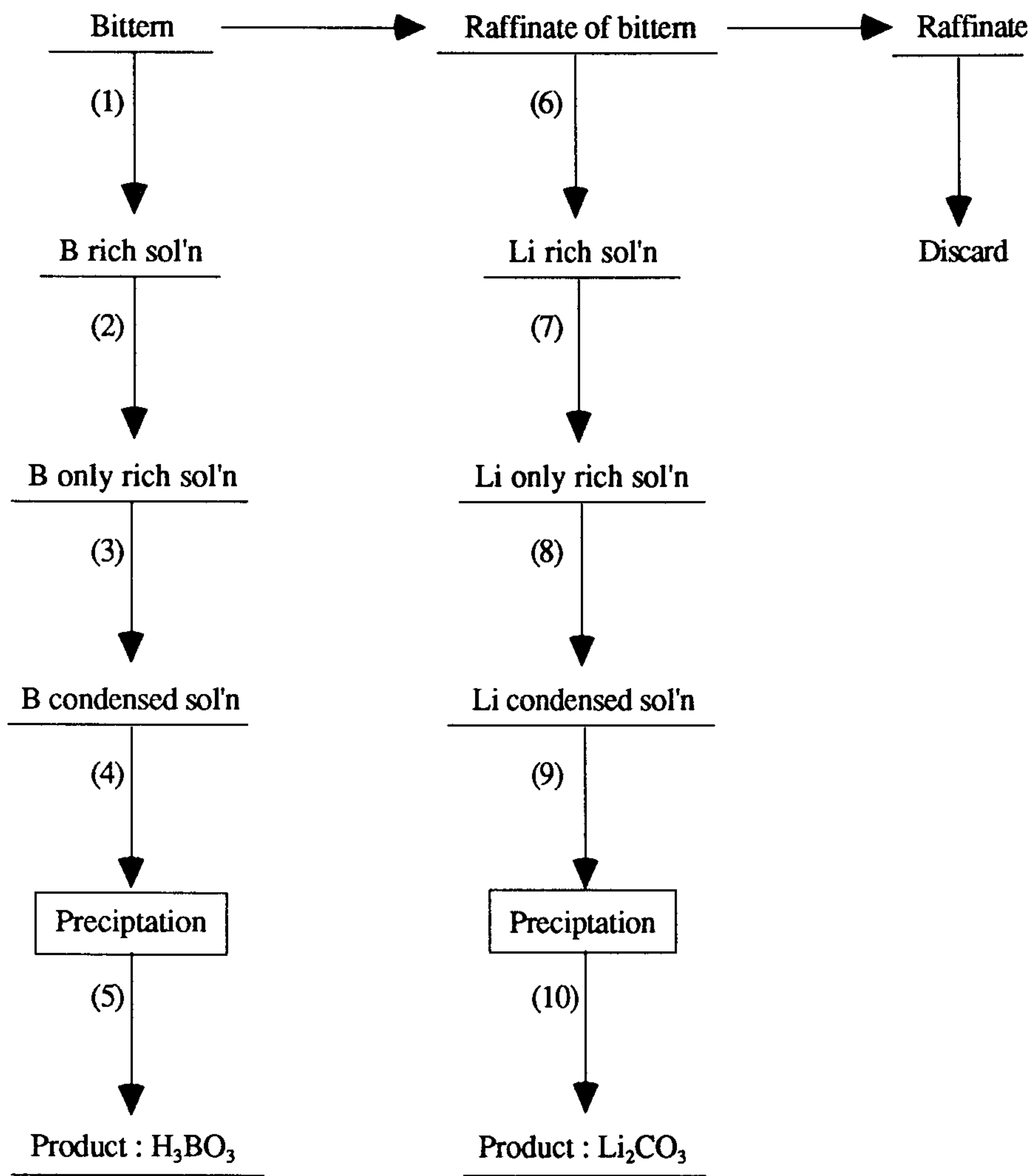


그림 2.1 간수로부터 리튬과 붕소회수를 위한 연속공정 개요도

## 제 2 절 용매추출법

### 1. 용매추출법에 의한 붕소 회수기술

용매추출은 2개의 서로 섞이지 않은 액상을 사용하여 목적성분을 수용액상으로부터 유기상으로 선택적으로 추출하는 것이며, 일반적으로 추출(extraction)과 탈거(stripping)의 2공정으로 대별된다. 어떤 금속화합물, 특히 착이온들은 유기용매에 높은 용해도를 가지며 선택성도 높기 때문에 여러 금속이온들 사이에서 분리 추출할 수 있다. 분리하려고 하는 목적금속은 보통 수용액중에 존재하기 때문에 추출제로는 물에 대한 용해도가 극히 작은 유기용매를 사용한다. 이와같은 수용액과 유기용매를 잘 혼합시킨 뒤 정치해 두면 수용액상과 유기용매상이 비중 차이에 의해 상하로 분리된다. 이때 목적금속이온은 유기용매와 수용액에 일정한 비율로 분배된다. 목적금속이온이 수용액상에서 유기상으로 이동하는 것을 추출이라고 한다. 추출된 성분을 품고 있는 유기용매를 적당한 수용액으로 처리하면 목적성분이 다시 수용액으로 되돌아오며 이것을 탈거 또는 역추출이라 한다. 이와같이 추출과 탈거공정에서 적당한 유기용매를 선택해서 수용액과 접촉시키면 목적성분을 분리농축할 수 있다. 유기용매상은 추출제(extractants), 희석제(diluents), 상조절제(modifiers) 등으로 이루어져 있다. 추출제는 회수하려는 성분과 직접 반응하는 것으로서 순수한 형태로서의 사용은 드물고 값싼 유기용제에 희석시켜 점성, 용해도 등의 물리적 성질을 개선시켜 사용한다.

간수 및 이온교환세출액중에 borate 이온형태로 존재하는 붕소는  $\text{OH}^-$  기를 갖는 polyol 계의 추출제와 boric acid-diol complex 즉,  $\text{B}(\text{OH})_3\text{-}[(\text{OH})_2\text{R}]_x$  를 형성하면서 수용액상으로부터 유기상으로 추출이 되는 경우가 많다. 저농도로 존재하는 붕소를 용매를 사용하여 추출해 내는 방법에 대해서는 상당히 많은 연구결과가 보고되고 있다. Dyrssen 등은<sup>22)</sup> 붕소가 polyhydroxy 화합물에 의해 알칼리성용액에서는 이온쌍



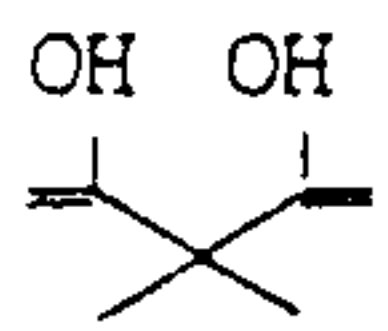
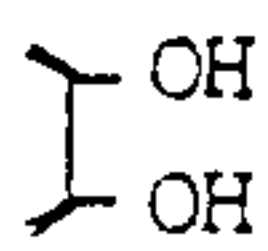
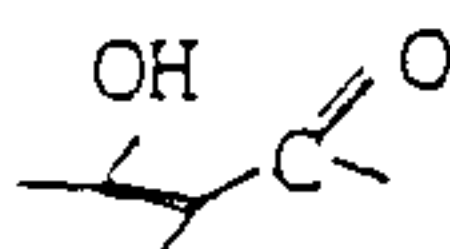
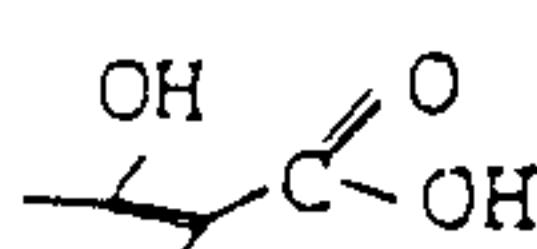
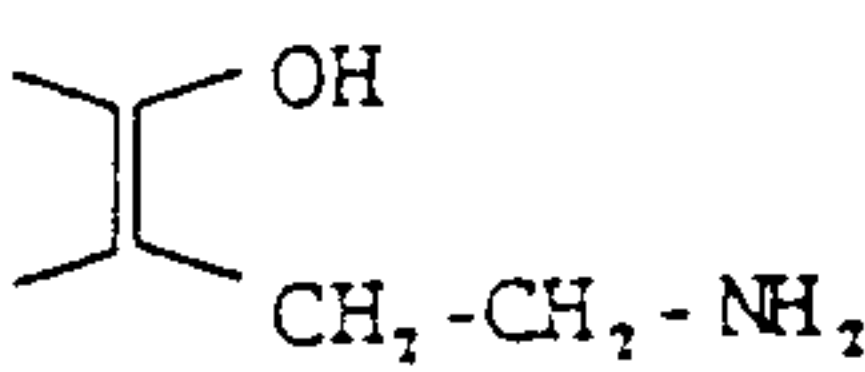
(borate diol ester,  $B(O_2R)_2 \cdot M^+$  등)으로 산성용액에서는  $B(OH)_3^-$  로 추출되며, 전자는 주로 대규모의 염수로부터 붕소의 회수에 사용되고, 후자는 혼합물로부터 소규모적인 분리 농축에 이용된다 하였다. 이들은 DEPD(2,2-diethylpropanediol-1,3) 와 EHD(2-ethylhexanediol-1,3)의 농도에 따른 산성용액에서의  $B(OH)_3^-$  의 분배계수와 pH가 분배계수에 미치는 영향등을 조사하였다. Egnus 와 Uppstrom<sup>23)</sup> 은 40종의 붕소 추출제를 추출정도에 따라 4가지로 분류하여 표 2.2 와 같이 발표하였다. 실험을 통해 지방족 1,3-diol 이 diketone hydroxyketone, hydroxyamine 에 비해 추출율이 우수하며 TMPD (2,2,4-trimethylpentanediol-1,3)가 가장 큰 추출율을 보여 붕소산과 상온에서 안정한 ester를 형성함을 설명하였다. Vlacič 과 Drbal<sup>20)</sup> 은 n-butanol 과 2,3-naphthalenediol에 diphenylguanidine, n-octadecylamine 또는 tetraphenylarsonium chloride 중의 하나를 첨가하여 만든 추출제의 성능을 pH, 붕소의 농도, 이온세기 및 온도의 함수로 비교 분석하였다. 그 결과 diphenylguanidine 첨가제를 사용했을 때가 최적의 추출제인 것으로 발표하였다.

이외에 유기용매를 사용하여 붕소를 회수하는 방법에 대한 특허들도 많이 있는데, Grinstead<sup>25)</sup>는 5-tert-butyl-3-chloro-3-hydroxybenzoyl alcohol, 4-t-butyl catechol 등의 organic diol에 tri-octyl methyl ammonium chloride 등을 첨가하여  $MgCl_2$  염수에서 붕소를 추출할 수 있다 하였고, Shiappa<sup>26)</sup> 등은 염수의 pH를 1.7 이하로 조절한 후 paraffin계 aliphatic diol 추출제들을 사용하여 붕소를 borate 형태로 분리 회수하였다. 또, Garrett<sup>27)</sup> 등은 phenylglycols, glycerol ethers, 2,3-naphthalenediol 과 methyl phenol 등의 polyol 계 추출제를 사용하여 염기성 borate 용액으로부터 boric acid 형태로 붕소를 회수하였다.

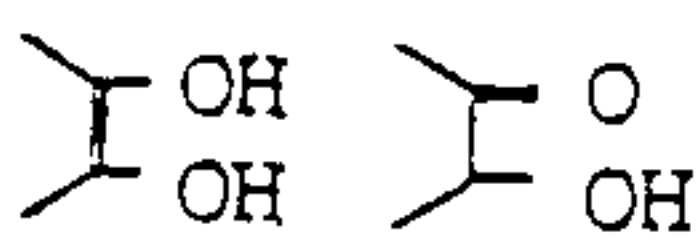
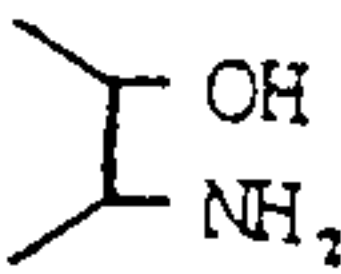
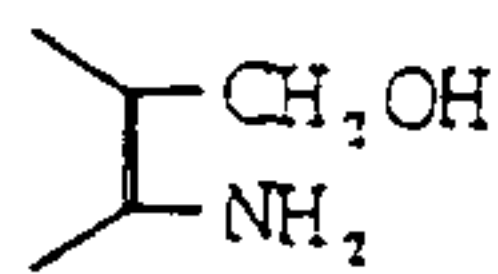
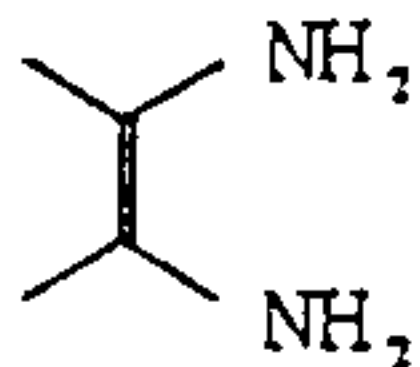
이상과 같은 조사결과 붕소의 회수를 위해서는 diol계 추출제가 우수함을 알 수 있는데, 전술한 DEPD와 EHD 및 TMPD 등은 희석제로 사용하는 유기용매가 chloroform 이



표 2.2. 붕소산에 대한 추출제의 분류

Extractant	Active group	pH
<b>I. Poor boric acid extractants</b>		
(practically no boric acid extracted)		
1. Phenylethanol-1,2	-CHOH-CH <sub>2</sub> OH	2
2. Propanediol-1,3	-CHOH-C-CH <sub>2</sub> OH	4.5
3. Poly(2,2-dimethylpropanediol-1,3-succinate)	-CHOH-C-CH <sub>2</sub> OH	2
4. 2,2-Dihydroxybiphenyl		2
5. Catechol		2
6. o-Hydroxyacetophenone		4.5
7. 4,4-Methylene-bis(3-hydroxy-2-naphthoic acid)		
8. Benzoylacetone	-CO-CO-	2
9. 1,2-Cyclohexanedione	-CO-CO-	2
10. 2-Pyridylmethylacetate	-O-CO-	2
11. 2-Pyridineethanol	-N-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> OH	2
12. a-(1-Aminoethyl)benzylalcohol hydrochloride		2
13. D(-)-N-Methylglucamine	HOCH <sub>2</sub> -(CHOH) <sub>4</sub> -CH <sub>2</sub> (NH)CH <sub>3</sub>	2
<b>II. Poor boric acid extractants</b>		
(small. but detectable amounts of boric acid were extracted)		
14. Hydrocinnamoin	-CHOH-CHOH-	2
15. 2-Amino-2-methylpropanediol-1,3	-CHOH-C-CH <sub>2</sub> OH	2
16. Butanediol-1,3	-CHOH-C-CH <sub>2</sub> OH	2
17. 1,3-Dihydroxypropanone	CH <sub>2</sub> OH-CO-CH <sub>2</sub> OH	2

Æ 2.2. (continued)

Extractant	Active group	pH
18. 1-(Diethylamino)-2-propanol	R-N-CH <sub>2</sub> -CHOH-	2
19. 3-Methyl-2-benzothiazolinonhydrazone hydrochloride	$\begin{array}{c}   \\ -\text{N} \\   \\ -\text{S} \end{array} > \text{N}-\text{NH}_2$	
20. 2,2-(Benzyliminodiethanol)	R-N/(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OH/ <sub>2</sub>	2
21. 9-o-Hydroxyphenyl-2,3,7-trihydroxy-6-fluorone		4.5
22. Benzylsalicylate	-CO-COH	2
23. Isopentylsalicylate	-CO-COH	4.5
24. o-Aminophenol		2
25. 2-Aminobenzyl alcohol		2
III. Medium extraction properties		
26. 1,2-Cyclohexanediol	-CHOH-CHOH	4.5
27. 2-Pyridyl-2-propanediol-1,3	-CHOH-C-CHOH-	2
28. 2-Ethyl-2-methylpropanediol-1,3	-CHOH-C-CHOH-	2
29. 2,4-Pentanediol	-CHOH-C-CHOH-	2
30. 1,3-Diphenylpropanedione-1,3	-CO-CH <sub>2</sub> -CO-	2
31. 2-Benzylaminoethanol	R-NH(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -OH	2
32. 1,4-Butanediol	CH <sub>2</sub> OH-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> OH	2
33. Benzoin	-C(OH)-CO-	2
34. 1,2-Naphthalenediamine		2
IV. Good extraction properties		
35. 2,2-Diphenylpropanediol-1,3	-CHOH-C-CHOH-	2
36. 2-Ethyl-2-butylpropanediol-1,3	-CHOH-C-CHOH-	2
37. 2-Methylpentanediol-2,4	-CHOH-C-CHOH-	2
38. 3-Methylpentanediol-2,4	-CHOH-C-CHOH-	2
39. 3-Methy-5-ethylnonanediol-2,4	-CHOH-C-CHOH-	2
40. 2,2,4-Trimethylpentanediol-1,3	-CHOH-C-CHOH-	2

고 이는 휘발성이 있는 문제점이 있기 때문에 2,3-naphthalenediol(ND)계와 tertiary-butyl-catechol(TBC)계 및 2-ethyl-1,3-hexanediol(EH)계의 세가지 추출제를 선택하여 2차년도에 용매추출에 관한 기초실험을 수행하였다<sup>34)</sup>. 실험결과는 toluene을 희석제로 사용한 EH계 추출제의 경우가 붕소에 대한 추출능이 가장 좋았다. 그런데 이들 모두 수용액상과 유기상과의 비를 동일 부피비로 실험한 결과여서 붕소의 분리는 가능하나 농축의 효과는 없었기 때문에 붕소의 회수효율을 높이기 위해서는 한 단계의 추출로는 곤란하고 몇 단계의 혼합 및 추출단계를 거쳐야 된다. 이러한 점에 비추어 볼 때 용매추출법에 의한 간수중 붕소 회수를 위해서는 우선적으로 EH계 추출제에 의한 시도가 바람직하며 단수조정 및 이온교환법과의 효율성 경쟁을 위해서는 지속적인 연구가 필요하다고 사료된다.

## 2. 용매추출에 의한 리튬 회수기술

유기용매를 이용하여 알칼리금속과 알칼리토금속 혼합용액으로부터 LiCl 의 분리는 18세기 중엽부터 시작되어 다양한 종류의 용매에 대하여 용매추출의 연구가 진행되어 왔으나 아직까지 상용화가 되지 못하고 있다. 표 2.3 에 그동안 많이 사용되어 온 alcohol 계의 용매에 대한 분배계수(D)와 분리계수(S)가 나타나 있다. Gabra와 Torma<sup>28)</sup> 는  $\beta$ -spodumene 광석을 HCl 용액으로 가압침출한 후 이 용액으로부터 n-butanol 을 사용하여 LiCl 분리를 조사하였다. 그 결과 pH 가 8보다 큰 경우 분배계수가 감소함이 밝혀졌고, 수용액과 유기상과의 비는 1일 때가 최적조건이 되며, 또한 McCabe-Thiele diagram 으로부터 90 % 의 LiCl 회수를 위해서는 4단 추출로 가능함을 보고하였다. Seeley 와 Baldwin<sup>29)</sup> 은 flourinated  $\beta$ -diketon 은 알칼리금속 염화물로 부터 리튬과 chelate 를 형성하여 쉽게 추출되며 Na, K, Rb, Cs 에 대한 분리계수도 높으나 알칼리토금속 염화물에 대해서는 리튬의 분리가 좋지 않은 것으로 보고

표 2.3 각종 alcohol계 용매의 분배 및 분리계수

Extractant	$D_{Li}$	$D_{Na}$	$D_K$	$D_{Ca}$	$S_{Na}^{Li}$	$S_K^{Li}$	$S_{Ca}^{Li}$
n-butanol	0.058	0.023	0.020	0.017	2.5	2.5	3.4
sec-butanol	0.044	0.022	0.021	0.020	2.0	2.09	2.14
isobutanol	0.018	0.009	0.009	0.005	2.0	2.00	3.60
pentanol	0.011	0.008	0.005	0.006	1.38	2.20	1.80
isopentanol	0.01	0.006	0.007	0.005	1.66	1.43	2.04
2-ethylhexanol	0.004	0.007	0.004	0.006	0.57	1.00	0.67
2-ethylisohexanol	0.005	0.006	0.005	0.006	0.83	1.00	0.83
octanol	0.005	0.007	0.006	0.006	0.71	0.83	0.83
2,4-dimethyl-3-pentanol	0.006	0.007	0.008	0.014	0.86	0.75	0.42
o-chlorophenol	0.018	0.0056	0.020	0.013	3.21	0.90	1.38
p-chlorophenol	0.0119	0.0049	0.01	0.012	2.43	1.19	0.99
o-cresol	0.045	0.019	0.03	0.006	2.36	1.50	7.50
m-cresol	0.007	0.014	0.013	0.0008	0.50	0.53	8.75
p-cresol	0.011	0.01	0.006	0.0012	1.0	1.83	9.17
cresol	0.008	0.019	0.0049	0.009	0.42	1.63	0.88
molar sol of phenol/ benzene	0.011	0.003	0.005	0.011	3.67	2.20	1.00
p-sec-butylphenol/ benzene	0.005	0.017	0.0013	0.009	0.29	3.85	0.56
p-1,1,3,3-tetramethyl- (butyl)phenol/ benzene	0.002	0.003	0.007	0.003	0.67	0.29	0.67
p-tert-butylphenol/ benzen	0.012	0.0089	0.008	0.012	1.35	1.50	1.00



하였다. 특히  $\beta$ -diketone 과 TOPO(trioctyl phosphine oxide) 의 상승작용 (synergistic effect) 에 의한 효과적인 리튬추출을 설명하였으며, pH,  $\beta$ -diketone 의 순도, TOPO 농도에 따른 효과를 조사하여 발표하였다. 또,  $\beta$ -diketone 계는 Henkel사에서 LiX-51이라는 이름으로 상품화된 것도 있으며, 이것을 이용하여 온천수로부터 Li 을 회수한 연구도 발표된 것이 있다<sup>21)</sup>. 그리고, Dang 과 Steinberg<sup>30)</sup> 는 dipivaloylmethane(DPM) 을 사용하여 염수로부터 Li 이온을 선택적으로 회수하는 연구를 하였다. DPM 과 Li 의 반응은 추출과 탈거 단계에서 아래 식 (2.7), (2.8) 과 같이 일어나며 Na<sup>+</sup> 에 의해 간섭효과가 있기는 하지만 리튬 회수가 가능하다고 보고하였다. 그리고 탈거한 LiCl 을 용융염전해에 의하여 금속리튬으로 생산하는 일관 공정을 제안하였다.



본 연구에서는 이차년도에 이상과 같은 검토를 통하여 해수로부터 리튬을 분리회수하기 위해서 우선  $\beta$ -diketone 계의 추출제를 선정하고, 여기에 trioctylphosphine oxide(TOPO)를 첨가하여 상승작용(synergistic effect)에 의한 효과적인 리튬추출을 시도하였다<sup>34)</sup>. 사용한 추출제는 heptafluoro-dimethyl-4,6-octanedione(HFDMOD)과 dibenzoylmethane(HDBM)으로서 dodecane을 희석제로 사용하였는데 두가지 추출제 모두 리튬의 추출율이 낮아서 본 연구에는 적용 곤란하다고 판단되었다. 리튬회수를 위한 용매추출법에 대해서는 아직도 여러가지 추출제에 대하여 지속적인 검토와 실험이 필요하다.



### 제 3 절 공침법에 의한 리튬의 회수

알루미늄화합물을 사용하여 해수나 염수로부터 리튬을 공침시켜 회수하는 공정도가 그림 2.2에 나타나 있다. 알루미늄염의 종류는  $Al_2(SO_4)_3$ 와  $AlCl_3$ 가 주로 사용되고 있으며, 시료의 pH 조절용으로  $Ca(OH)_2$ 를 소량 첨가한다.

리튬을 공침시켰을 때 침전물의 구조, 리튬의 공침비율, 타 이온들의 영향에 대한 연구가 주로 수행되었는데, Grothe<sup>3)</sup>에 의하면 pH 12.5-13에서  $2Li_2O \cdot 5Al_2O_3$ 로 침전되며 Dobbin과 Sanders<sup>4)</sup>는 pH 10에서  $LiH(AlO_2)_2 \cdot 5H_2O$ 로 침전된다고 보고하였다. Goodenough<sup>5)</sup>,<sup>35)</sup>는  $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ 와 같은 알루미늄염을 리튬용액에 첨가하여 Li-Al complex를 형성시켰는데, 리튬과 알루미늄의 공침비율은 1:2-3.5였고 이는 용액의 pH, 온도, 반응시간등에 의해 결정되며 해수중에 포함된 마그네슘의 농도에 따라 적정 pH와 온도가 변화한다고 하였다. 이에 의하면, Na, K, Ca, Mg 등의 알칼리염이 40% 함유된 용액에서의 적정 pH를 조사하였는데 마그네슘이 함유된 경우에는 pH가 6.8, 함유되지 않은 경우에는 7.4이며, 마그네슘이 포함된 경우 90 °C에서 최대공침율을 나타낸다고 하였다. 리튬은 Li-Al complex를 고온가수분해하여 알루미늄을 여과하고 여과액을 농축시킨 후 이온교환수지법에 의하여 농축된 용액형태로 회수하였다. Neipert 등<sup>6)</sup>은 Goodenough의 방법을 발전시켜 Li-Al complex 형성시 교반을 행하여 공침물의 입자크기를 4-5배 성장시켜 침전물의 여과효율을 높였다.

Pelly<sup>7)</sup>는 사해의 염수와 이 염수에서 K를 제거한 용액에  $Ca(OH)_2$ 를 첨가하여 pH 변화에 따른 리튬의 회수율을 조사하였다. 그 결과 염수의 적정 pH는 6.6-7.2 이고 K를 제거한 경우는 6.8-7.0 이 되며, 첨가한  $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ 의 양은 염수 1 리터당 30-40 gr, 반응시간은 3시간 정도가 가장 적합하다고 하였다. 또, Kaplan<sup>36)</sup>은 사해의 염수를  $AlCl_3$ ,  $Al_2(SO_4)_3$ ,  $NH_4Al(SO_4)_2$  등으로 처리하여 Li-Al complex를  $LiH(AlO_2)_2 \cdot 5H_2O$ 의

형태로 공침시키고 침전물을 황산용액에 용해시킨 후 여기에  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 를 첨가하여 Al을 침전시키고 리튬은 농축액의 형태로 회수하였다.

그런데, 알루미늄 공침법에 의한 리튬의 회수방법은 리튬의 회수율이 이온교환법에 비해서 낮고, 대용량의 해수를 처리하는 데 있어서는 첨가되는 알루미늄염의 소모량이 많으며 또, 공침물로부터 다시 리튬을 분리 회수해야 되기때문에 최종화합물을 얻기까지 다른 방법들보다 많은 단계의 공정이 필요하다는 점과 반응시간이 길다는 것등을 단점으로 지적할 수 있다. 본 연구에서는 3차년도에 Al 염화물을 사용하여 간수중에서 리튬이 공침되는 양을 조사하여 보았다.

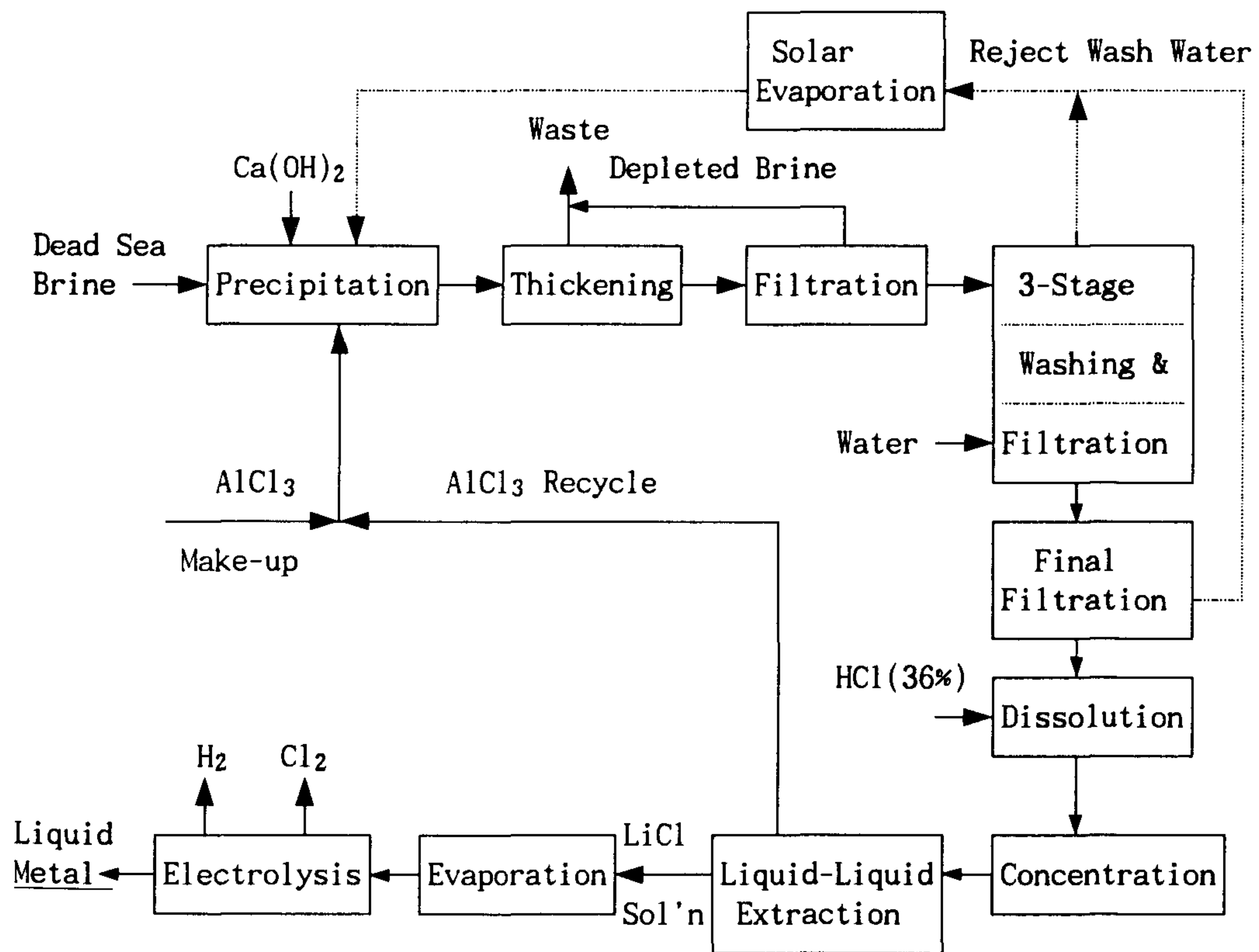


그림 2.2 공침에 의한 리튬의 회수 공정도

### 제 3 장 붕소의 회수

#### 제 1 절 이온교환법에 의한 붕소의 분리 및 농축

##### 1. 시료

본 연구에서는 울산에 위치한 한주소금주식회사에서 그림 3.1에 나타낸 생산공정에 의하여 바닷물로부터 소금을 만드는 과정중 얻어진 간수를 채취하여 원시료로 사용하였다. 이 간수를 응축기에서 받은 후 간수중에 남아있는 소금과  $K^+$ ,  $Ca^{+2}$ ,  $Mg^{+2}$  등의 침전물을 걸러내어 이를 붕소 회수의 시료로 사용하였다. 표 3.1에 사용한 간수 및 해수의 조성을 나타냈다. 실험에 사용한 간수의 pH는 샘플 채취 lot에 따라 약간의 차이는 있지만 대부분 6.2 에서 7.0 범위였다.

표 3.1 사용 해수와 간수의 조성

( % )

종류	성분	Li(ppm)	Ca	K	Mg	Na	B(ppm)	Cl	Br
해수 (seawater)		0.21	0.37	0.037	0.12	1.06	4	1.95	0.037
간수 (bittern)		14.9	0.20	3.67	4.91	2.83	70	25.61	1.77

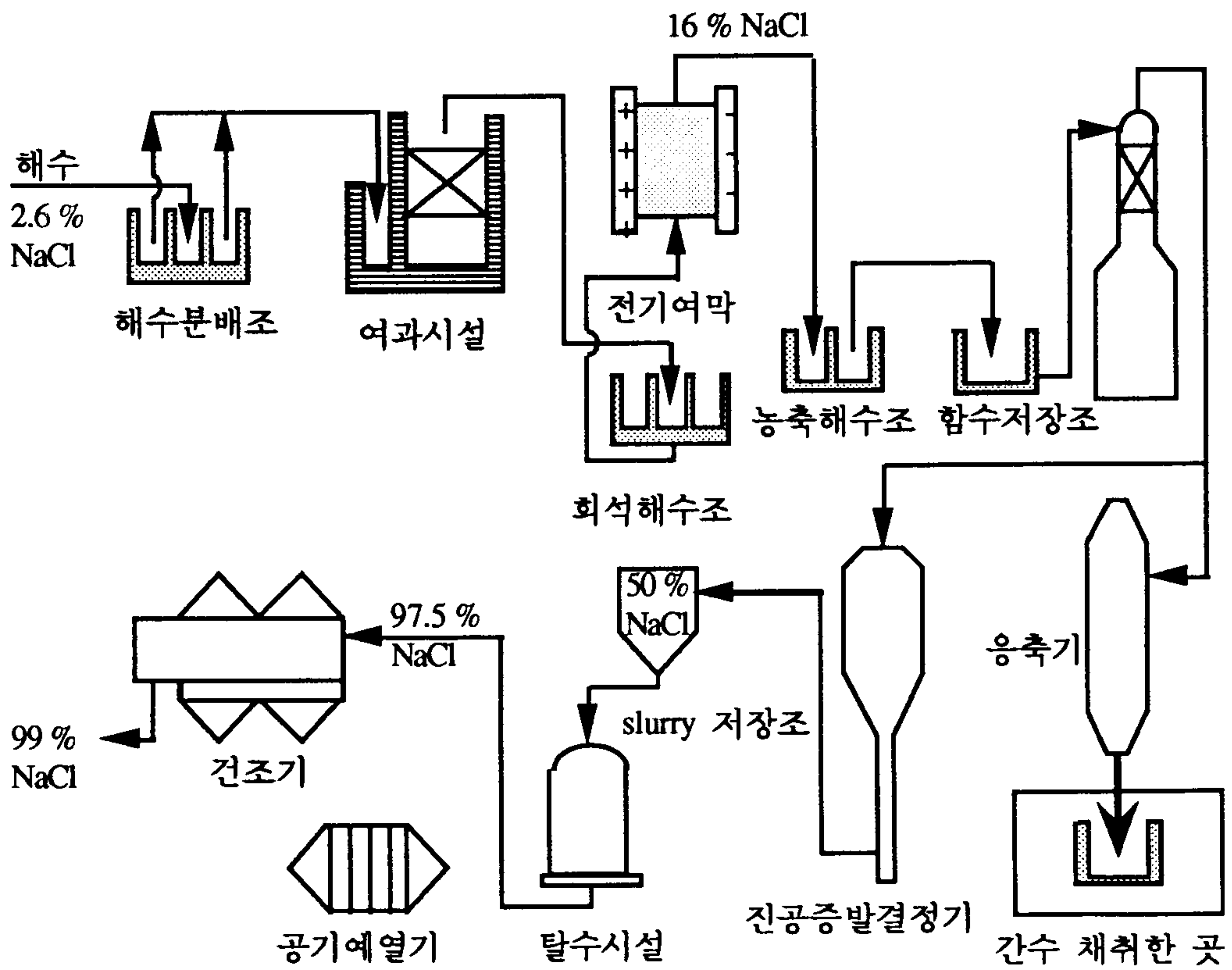


그림 3. 1 소금 생산과정에서 간수의 채취



## 2. 실험

본 연구에서는 붕소의 분리 및 농축을 위하여 이온교환법과 용매추출법을 선정하여 2차년도에 두가지 방법을 비교실험 하였는데 실험결과 용매추출의 경우 추출제로는 Ethylhexanediol 이 효과적이지만 대용량의 간수를 처리하는 데 있어서는 이온교환법이 효율성 및 장치상의 간편함등의 잇점이 있는 것으로 판단되어 이온교환수지법에 의한 붕소의 분리 회수연구에 주력하였다. 용매추출 실험결과는 2차년도 보고서에 자세히 실려 있다. 또한 후술할 Semi-Pilot Scale 장치도 이온교환 연속컬럼장치이다.

### 2.1. 실험장치

간수로부터 붕소를 회수하기 위한 음이온수지로는 미국 Rohm & Haas 사 제품인 Amberlite IRA-743<sup>11), 13)</sup> 을 사용하였으며, 입자크기는 20-40 mesh 이다. 이 수지는 borate 또는 boric acid 분리를 위해 개발된 음이온수지로서 ion form은 OH<sup>-</sup>이다. 본 연구에서는 2차년도에 Amberlite IRA-743 수지의 성능을 다른 음이온수지인 Amberlite IRA-400, 401<sup>31)</sup> 등과 붕소함량이 100 ppm 인 붕산수용액에 대하여 비교실험한 결과 Amberlite IRA-743 의 붕소 흡착 및 세출능이 IRA-400, 401 의 경우보다 우수함을 알 수 있었다.

분리, 농축에 사용된 컬럼 실험장치는 1차년도에 제작하여 사용하였는데 개요도는 그림 3.2 와 같다. 간수가 수지를 통과하면서 borate 이온이 수지에 흡착, 분리되고, 간수보다 적은 양의 황산으로 세출함으로써 농축이 된다. 실험에 사용한 용기들은 간수와 황산에 의한 부식을 고려하여 아크릴로 제작하였으며, 각 용액들은 tygon 튜브와 플라스틱 solenoid valve 를 사용하여 수지 컬럼으로 통액시켰다. 또한, 유속 조절을 위하여 Master Flex Pump 를 부착해서 사용하였으며, 용액이 정상상태(steady state)

에서 연속적으로 컬럼을 통과할 수 있도록 각 부분의 밀폐에 유의하였다. 컬럼은 투명유리로 제작하였으며, 밑부분을 glass wool 로 막아서 수지는 빠지지 못하고 용액만 흘러나가도록 하였다. 그리고 컬럼의 사이즈는 내경 11 mm $\phi$  를 사용하였고, 후술할 반복실험에서는 내경을 22 mm 로 크게하여 실험하여쌐.

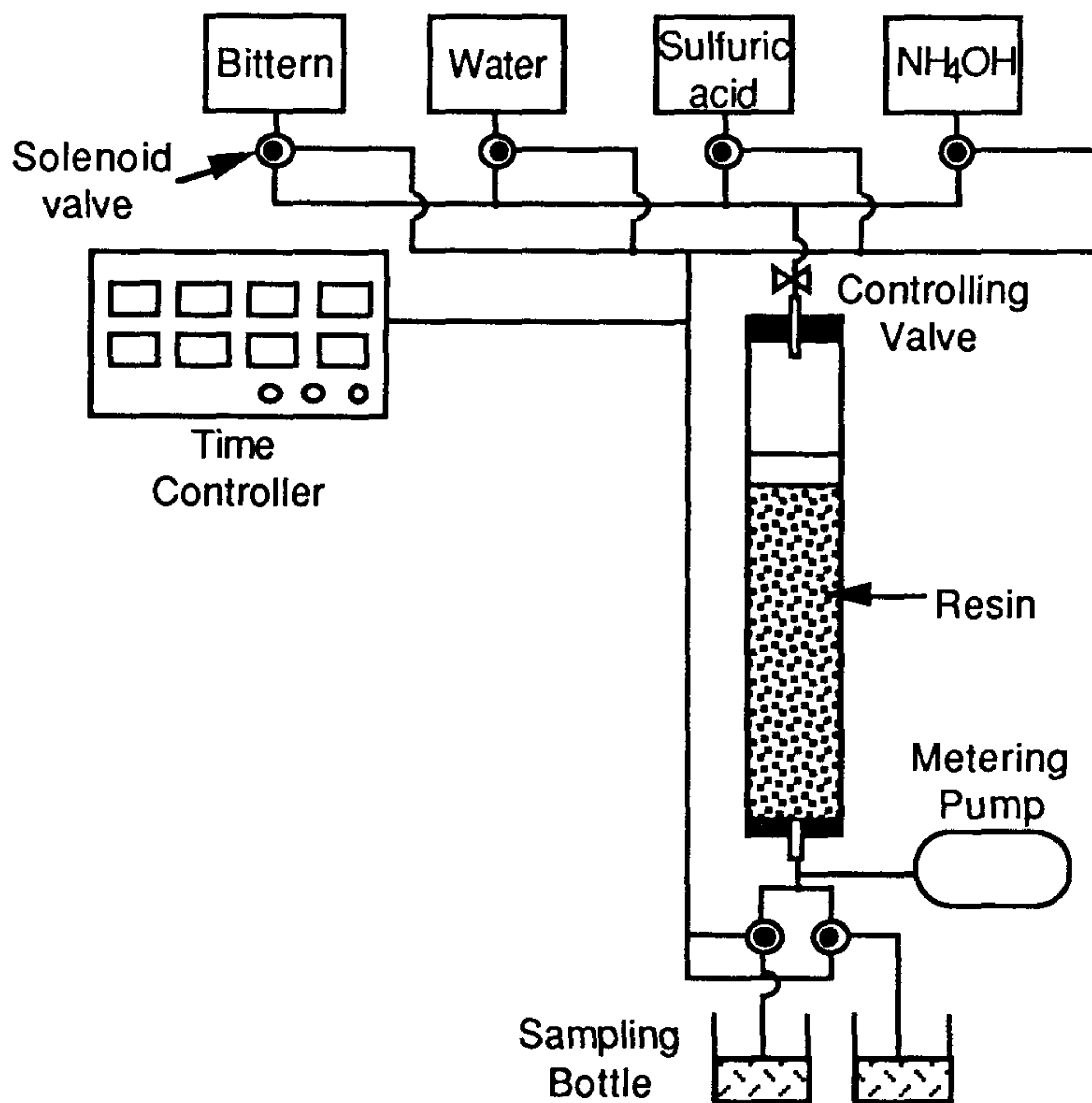


그림 3. 2 붕소 이온교환 실험장치의 개요도

## 2.2 실험방법

사용할 Amberlite IRA-743 수지를 증류수로 잘 씻은다음 컬럼에 충전시킨다. 충전량은 20 ml 로서 이를 수지 1 bed volume (B/V)으로 하였다. 수지를 column 에 충전할 때는 증류수를 이용하여 swelling 을 충분히 시킨후 그 상태로 column 에 옮기며 수지의 level 이 수준보다 1-2 cm 정도 낮도록 한다. 만일 수지층에 기포가 트랩되어 있거나 미세한 수지가 개재되어 있으면 back-washing 을 하여 제거하여야 한다. 즉 증류수를 수직상방향으로 흘려 수지층을 column 의 끝까지 팽창시켜 기포와 미세립자를 제거한 후, 물을 잠그고 중력에 의해 가라앉힌다.

이 수지층에 간수를 일정한 속도로 포화될 때까지 흡착시키면서 일정시간 간격을 두고 일정부피의 시료를 채취한다. 다음에는 증류수로 충분히 세척하고 10% 묽은 황산으로 같은 유속을 사용하여 세출시키면서 흡착시와 같은 방법으로 시료를 채취한다. 그리고, 10% 암모니아용액으로 수지를 재생시키고 수지에 묻어있는 물질들을 제거하기 위하여 증류수로 pH 가 8 이하로 될 때까지 세척함으로써 수지의 본래의 기능을 갖도록 한다. 이와같이 수지층에 간수, 증류수, 황산, 증류수, 암모니아수, 증류수의 순으로 통액시킴으로써 1회의 실험을 마친다.

각 단계에서의 컬럼통액 유속은 3.2 ml/min 로서 모두 동일하게 하였다. 또, 봉산 제조를 위한 반복실험의 경우에는 간수의 처리량을 많게 하기 위하여 컬럼사이즈를 2 배로 확대하고 수지의 양은 4 배로 증가시켰으며, 유속을 12.8 ml/min 로 하여 용액의 컬럼내 체류시간 (space-time)을 같게 하여 실험하였다. 채취한 시료에서 봉소함량은 ICP(Inductively Coupled Plasma) 와 자외선 분광 분석기 (UV-Spectrophotometer) 를 이용하여 분석하였다.

### 3. 실험결과 및 고찰

#### 3.1. 흡착

Amberlite IRA-743 음이온교환수지 20 ml 를 사용하여 3.2 ml/min 의 유속으로 간수 중의 붕소를 흡착하였다. 그림 3.3은 1 B/D volume 을 20 ml 로 하여 B/D volume 별 로 시료를 채취 분석한 결과이다. 처음 통과되는 간수중의 붕소는 거의 대부분 수지 층에 흡착됨을 알 수 있으며 20 B/D volume 이상 통과 후에는 붕소의 흡착량이 급격히 감소하여 90 B/D volume 이상에서는 간수중의 붕소가 소량만 흡착되어지고 대부분의

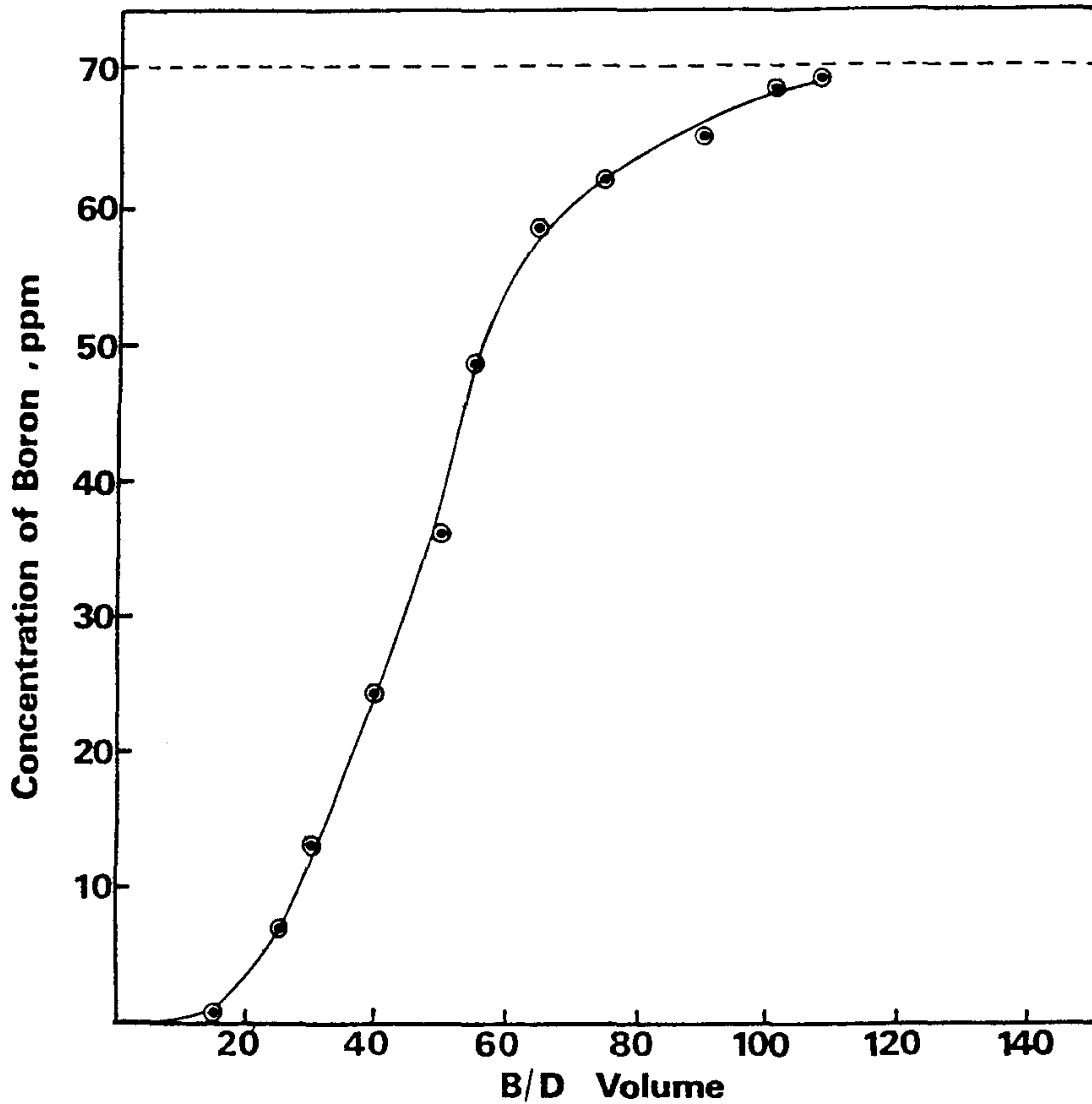


그림 3.3 간수양에 따른 붕소의 흡착량



붕소는 그냥 수지층을 통과함을 알 수 있다.

수지층을 통과한 간수의 부피는 105 B/D volume 즉,

$$105 \text{ B/D volume} \times 20 \text{ ml} = 2100 \text{ ml} \quad (3.1)$$

이고 간수중의 붕소의 농도는 70.6 ppm 이므로 수지층을 통과한 붕소의 양은

$$2100 \text{ ml} \times 1 \text{ gr/ml} \times 70.6 \text{ ppm} = 148.26 \text{ mg} \quad (3.2)$$

이다. 또, 수지층에 흡착된 붕소의 양은 그림 3.3 의 곡선상부에 해당하고 전체에 대한 곡선상부의 비율은 40.2 % 이므로 본 실험에서 수지에 흡착된 붕소의 비율은 40.2 % 임을 알 수 있다.

또한 수지층에 흡착된 붕소의 양은

$$148.26 \text{ mg} \times 40.2 \% = 59.6 \text{ mg} \quad (3.3)$$

임을 알 수 있다.

수지의 붕소 흡착용량은 식 (3.3) 에서 구한 붕소의 흡착량으로부터 다음과 같이 구할 수 있다.

$$59.6 \text{ mg} \div 20 \text{ ml} = 2.98 \text{ mg/ml} \quad (3.4)$$

이 결과는 Rohm & Haas 사의 실험결과<sup>13)</sup>와도 잘 일치하고 있다.

### 3.2 세출

수지층에 흡착된 붕소를 분리하기 위해 10 % 황산을 세출제로 하여 붕소의 흡착시와 거의 같은 유속으로 수지층을 통과 시켰으며 이것도 B/D volume 을 20 ml 로 하여 B/D volume 별로 각각 시료를 채취하여 그림 3.4 와 같은 결과를 얻었다. 수지층에 흡착된 붕소를 완전히 세출하기 위해서는 세출액 7.5 B/D volume 이면 가능함을 알 수 있었고, 그림 3.4 의 곡선내부를 적분하면 세출액 중 붕소의 평균농도는 약 375 ppm 이었다.

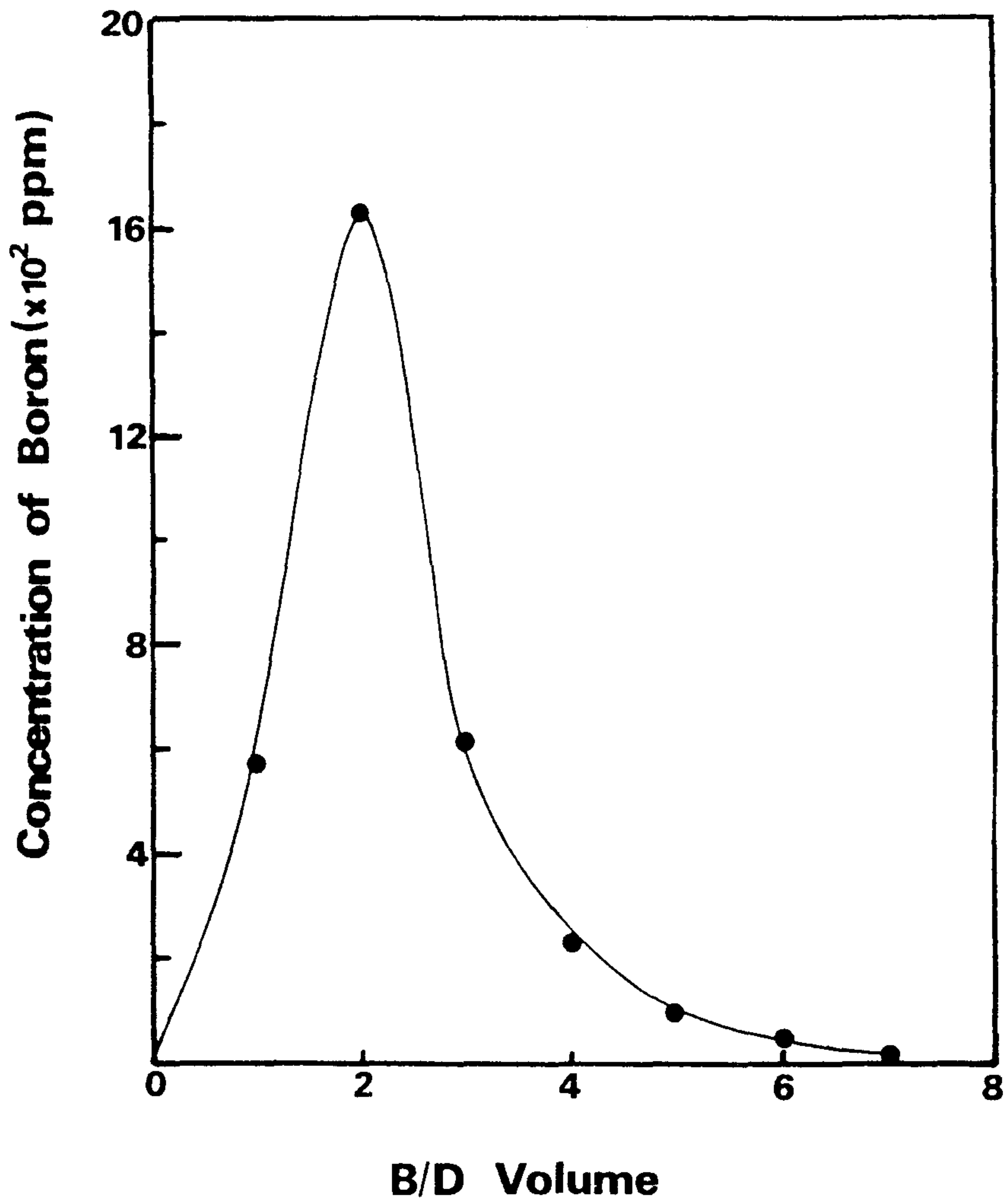


그림 3. 4 Amberlite IRA-743 수지에 대한 붕소의 세출곡선 (세출제 : 10%  $H_2SO_4$ )

세출시 회수된 붕소의 양은

$$375 \text{ ppm} \times 150 \text{ ml} \times 1 \text{ gr/ml} = 56.3 \text{ mg} \quad (3.5)$$

이다. 식 (3.3) 과 (3.5)로부터 세출시 붕소의 회수율을 다음과 같이 구할 수 있다.

$$(56.3 \text{ mg}/59.6 \text{ mg}) \times 100 \% = 94.5 \% \quad (3.6)$$

또한, 흡착과 세출의 전단계를 통한 간수중 붕소의 회수율은 식 (3.2) 와 (3.5)로부터

$$(56.3 \text{ mg}/148.26 \text{ mg}) \times 100 \% = 38 \% \quad (3.7)$$

임을 알 수 있다.

그리고, 수지의 반복사용에 따라 붕소 흡착용량의 변화는 1차년도 실험에서 16회의 반복실험결과 거의 변화가 없음을 알았기 때문에 수지를 컬럼에 한번 충전 후 약 20회 정도 흡착, 세출, 재생의 반복실험을 수행하였다.

반복실험에 의하여 수지의 흡착 및 세출 후 세출액중 붕소를 비롯한 다른 성분들의 함량은 표 3.2 와 같다. 표에서 보듯이 붕소는 세출시 약 6 배로 농축이 되었음을 알 수 있다.

표 3.2 간수로부터 Amberlite IRA-743 수지에 의한 붕소 회수시 세출액의 조성

시료 \ 성분	K	Ca	Mg	Na	B	Br	Cl
간수 (%)	3.67	0.20	4.91	2.83	70(ppm)	1.77	25.61
B 세출액(ppm)	32	23	56	27	460	700	0.41%

## 제 2 절 붕소 세출액으로부터 붕산의 제조

### 1. 실험방법

붕소화합물인 붕산 제조를 위하여 사용한 시료는 이온교환법에 의한 반복실험을 통해서 얻은 붕소세출액으로서 세출액의 조성은 표 3.2 와 같다.

Borate 용액으로부터 boric acid 를 만드는 방법은 시료용액에 강산을 가하여 용액의 산도를 높여주면, 용액내 borate 이온과 용액내 수소이온이 다음식 (3.8) 과 같은 반응을 일으켜서 boric acid 를 형성한다.



그런데 boric acid 의 상온에서 물에 대한 용해도는 6.35 gr/100 cc, 100 °C 에서는 27.6 gr/100 cc 이므로 시료용액내에서 반응에 의하여 생긴 boric acid 가 용액내의 용해한도를 넘어설 수 있도록 용액의 양을 가열농축과 같은 방법으로 조절해 주어야 한다.

본 실험에서는 세출액을 가열에 의해 1/10 부피로 농축시키면 세출액 자체가 10 % 황산용액이기 때문에 별도로 산을 가하지 않더라도 용액의 산도는 매우 높게 올라가서 용액내에서 식 (3.8) 의 반응이 일어나며 가열에 의하여 용액이 줄어들니까 황산 용액에서  $\text{H}_3\text{BO}_3$  가 침전으로 석출된다. 이 농축액을 냉각시키면 그림 3.5와 같이 온도와 황산농도에 따른 용해도 차이에 의하여 용액내에 boric acid 침전이 생긴다. 침전은 여과후에 묻어있는 sulfate 이온을 제거하기 위하여 acetone 으로 잘 세척하였다.



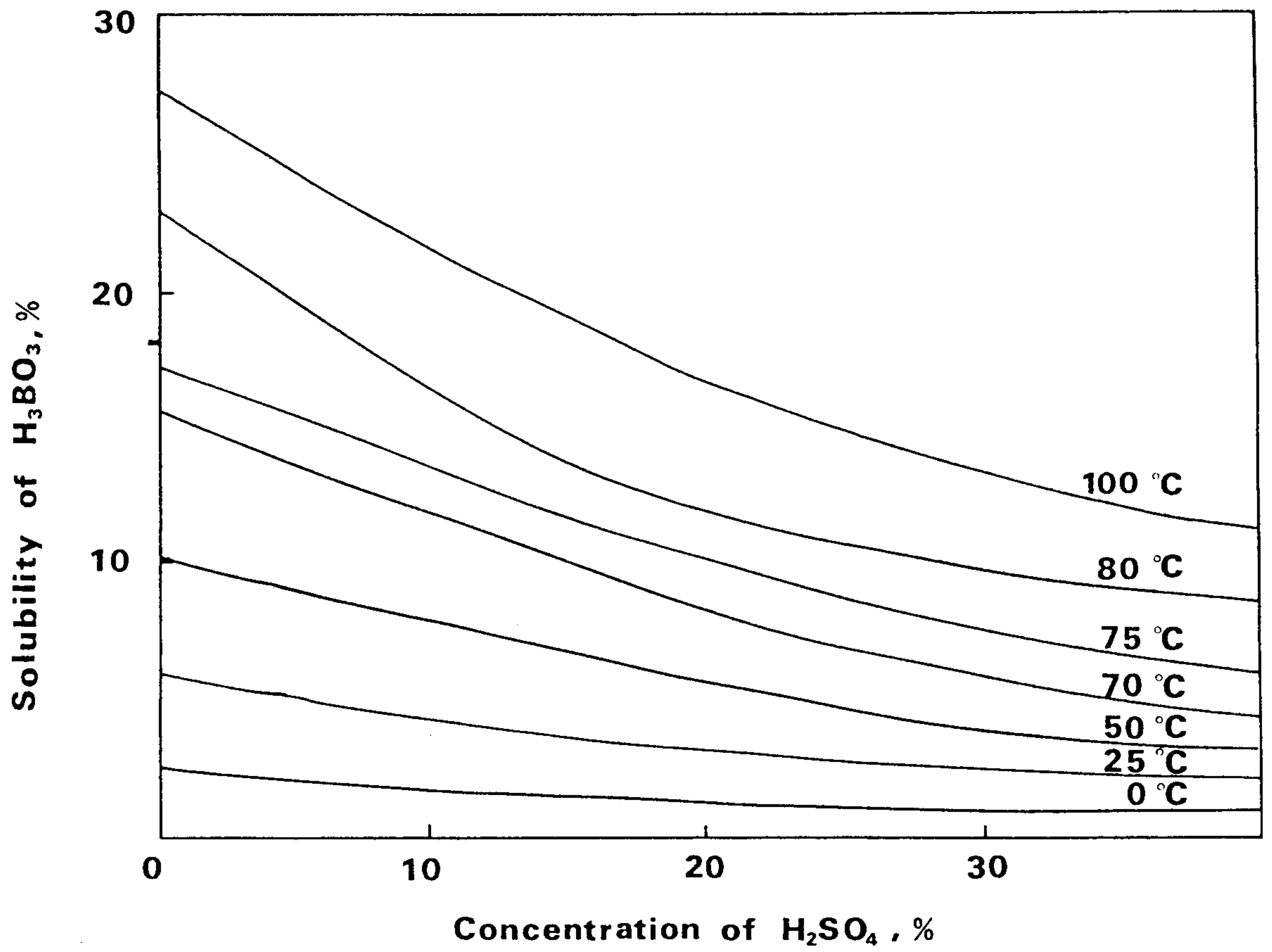


그림 3.5 온도 및 황산의 농도에 따른 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>의 용해도 곡선

## 2. 실험결과 및 고찰

간수세출액 2000 ml 를 200 ml 로 농축시키고, 이를 냉각, 여과, 세척 후 칭량한 결과 약 1.1 gr 의 침전물을 회수 할 수 있었다. 실험시 사용한 세출액과 1/10 로 농축 후 농축액의 조성을 표 3.3 에 나타냈다.

붕소 농축액중의 침전물의 분석은 먼저 X-ray 회절법(XRD)에 의한 정성분석을 시도 하였다. 정성분석한 결과 침전물에서는  $H_3BO_3$ ,  $HBO_2$ (meta boric acid),  $CaSO_4$  가 검출되었으며, 시험결과는 그림 3.6 과 같다.

침전물중 붕소의 정량분석은 중화적정법을 이용하였는데 시료 0.1 그램을 증류수 10 ml에 녹인 후 manitol을 0.5-0.7 그램 첨가하여 boric acid 착화합물을 형성시키고 0.1 N NaOH용액으로 중화적정하였다. 실험결과 세출 및 농축을 통한 침전물은 boric acid 가 주성분이며, 순도는 98% 이상임을 알 수 있었다.

표 3.3 간수 이온교환 세출액 및 가열농축액중의 성분분석 결과

(단위 : ppm)

시료 \ 성분	K	Ca	Mg	Na	B	Br	Cl(%)
간수 세출액	40	25	40	20	500	550	0.36
간수 농축액	220	15	370	150	2600	0.66	2.40

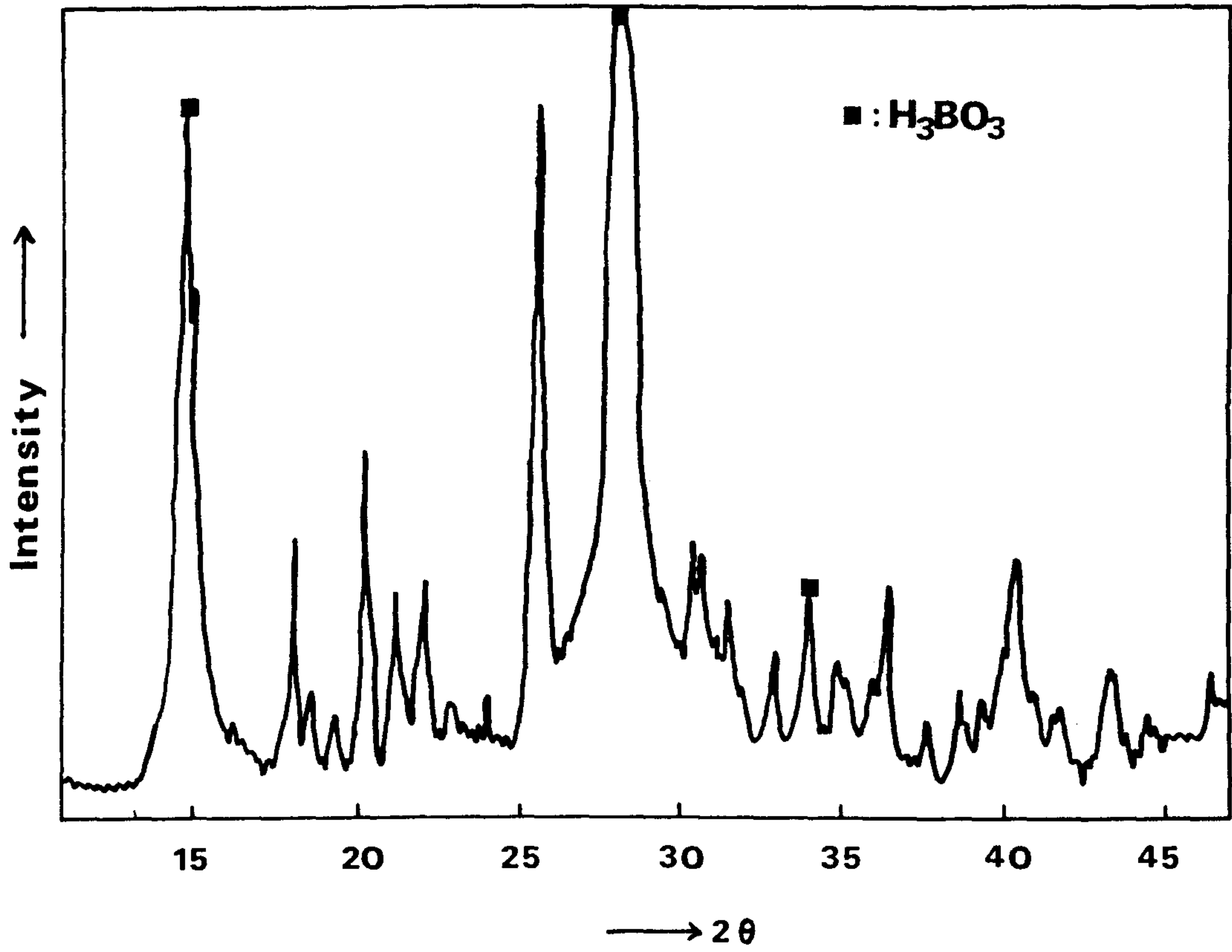


그림 3.6 붕소농축액중 침전물의 X선 회절 곡선

해수에서 소금을 제조하고 난 간수를 이온교환법에 의하여 분리농축시키고 이것으로부터 붕소화합물인 붕산을 제조하기까지의 붕소에 대한 물질수지를 구하면 표 3.4 와 같다. 표 3.4의 값들은 최종산물을 boric acid 의 양으로부터 역산한 것이고, 용액의 밀도는 계산편의상 모두 1로 근사시켜 계산하였다. 각 단계별 회수율은 붕산제조 단계에서 가장 낮은 결과를 나타냈다. 이 이유는 붕산제조시 농축액 200 ml 에는 약 0.33 그램이라는 붕소가 아직도 존재하고 있기 때문이다. 이는 붕산의 물에 대한 용해도가 6.35 gr/100 cc 임을 감안할 때 농축액 중의 붕소 잔류량으로 이 정도는 충분히 예상되어 지는 값이다. 따라서, 향후 이 분야의 연구에 있어서는 간수의 수지 흡착 단계와 붕산제조 단계에 대한 집중적인 연구가 필요할 것으로 생각된다.

Amberlite IRA-743 수지를 사용하여 간수로부터 붕소를 분리한 세출액 중에는 원시료에 비하면 아주 적지만, 표 3.2 에 나타난 바와 같이 다른 양이온들이 존재하고 있다. 이들 중 특히 Ca는 세출액중의  $SO_4^{2-}$  이온과 반응하여 붕산제조시  $CaSO_4$  를 형성하는 것이 XRD 분석결과 확인이 되었다. 따라서 세출액중 Ca 를 포함한 양이온을 제

표 3.4 간수로 부터 붕산제조까지의 붕소의 물질

구 분 \ 공 정	간 수	수지흡착	세	농축액	붕산( $H_3BO_3$ )
시 료 량	28000 ml	-	2000 ml	200 ml	1.1 gr
붕소함량	70 ppm	(40.2%흡착)	375 ppm	2600 ppm	98.5% 순도
붕소양 (gr)	1.96 gr	0.79 gr	0.75 gr	0.52 gr	0.19 gr
단계별 회수율(%)	-	40.2 %	94.5 %	69.3 %	36.5 %



거하면 보다 순도가 높은 boric acid 가 얻어질 수 있을 것으로 사료되는 바 불순물 제거를 위한 예비실험을 수행하였다. 실험방법은 Dowex 50W-X16, Dowex 50X8-200 및 Amberlite IR-120(H form) 과 같은 양이온 교환수지 약 20 ml 를 각각 비이커에 넣고, 여기에 세출액을 50 ml 씩 넣은 후 교반시키면서 약 2시간 동안 세출액내 양이온들을 수지에 흡착시켰다. 실험결과는 표 3.5 와 같다. 3가지 수지 모두 불순물 제거에 사용될 수 있는데 그 중 Dowex 50X8-200 수지가 가장 양호한 결과를 나타냈다. 이와같이 양이온수지에 의하여 세출액중 양이온 불순물을 제거시키면 보다 순도가 높은 붕산이 얻어질 것으로 예상된다.

표 3.5 붕소 회수시 양이온교환수지에 의한 간수세출액중 불순물 제거실험 결과  
(unit:ppm)

Impurities Used Resins	K	Ca	Mg	Na
Head Solution	40	25	40	20
Dowex 50X8-200	10	2	6	9
Dowex 50W-X16	14	3	13	12
Amberlite IR-120	13	5	12	12

## 제 4 장 리튬의 회수

### 제 1 절 리튬의 분리 및 농축

리튬의 분리 및 농축실험도 이온교환법과 용매추출법 두가지를 선정하여 비교실험하였는데, 간수중 리튬의 용매추출의 경우에는 아직까지 추출능이 우수한 추출제가 밝혀지지 않고 있는 실정이다. 본 연구에서는 2차년도에 heptafluoro-dimethyl-octadione 과 dibenzoylmethane 과 같은 두가지  $\beta$ -diketone 계 추출제를 사용하여 용매추출 실험을 시도하였는데 실험결과 리튬의 추출능이 이온교환법에 비하여 훨씬 낮게 나타났다. 용매추출 실험결과는 2차년도 보고서에 자세히 실려 있다. 따라서 리튬의 분리 농축실험 및 후술할 Semi-Pilot Scale 장치실험 모두 이온교환수지법에 의하여 연구를 수행하였다.

#### 1. 시료

리튬의 회수에 사용된 시료는 가순에서 붕소를 음이온수지에 흡착시키고 난 간수여액을 사용하였다. 붕소흡착시 리튬이 손실이 있나, 없나를 붕소흡착 전후에 간수에 대하여 리튬함량을 분석해 본 결과 표 4.1 과 같이 거의 변화가 없음을 알수 있었다.

표 4.1 붕소흡착 전후의 간수중 리튬 농도

시 료	Li 함량 (ppm)
간 수	14.5
붕소흡착후 간수여액	14.4

## 2. 실험

### 2.1. 실험장치

리튬 이온교환실험에 사용한 실험장치는 붕소의 이온교환실험장치와 동일한 것으로 그림 3.2 와 같다.

사용수지로는 리튬회수를 위한 상용 양이온수지가 없기 때문에, 화합물의 원자격자에 리튬이온이 침입되어서 리튬을 회수하는 형태인 무기계이온수지를 합성하여 리튬회수를 위한 실험을 하였다. 무기계 이온수지로는 Tin Antimonate(SnSbA) 와 HMnO 두가지의 합성을 1, 2차년도에 시도하였는 데 제법상의 잇점에 따라 SnSbA를 최종적으로 선정하여 이를 실험실에서 합성하여 연구를 수행하였다. SnSbA 무기이온수지는 다른 알칼리금속 이온들보다 리튬이온에 대한 선택성이 뛰어나며, 저농도일수록 리튬의 분배계수가 증가하므로 공존이온이 많고 저농도인 해수로부터 리튬을 선택적으로 분리 회수하기에 적합하다.

SnSbA 는 Antimony Chloride 와 Tin Chloride 를 혼합하여 100 °C의 증류수에서 가수분해하여 침전물을 제조하고 이를 여과, 세척 및 건조후 분쇄하여 50-120 mesh 범위의 입자만 분리 사용하였다. 수지합성시 Sb와 Sn의 몰비율은 0.6~1.75 대 1 의 비율로 혼합하였는 데 실험결과 Sb/Sn 의 몰비율이 1.75인 경우가 리튬의 흡착에 가장 효과적이었다. 따라서 3차년도의 scale-up 장치 실험에서는 Sb/Sn 비를 1.75로 하여 수지를 합성 사용하였다.

또한 2차년도에, 합성한 SnSbA 수지의 성능을 Dowex 50X8-200 과 Dowex 50W-X16<sup>32)</sup> 과 같은 시판용 양이온수지들과 간수중의 리튬흡착에 대하여 비교실험을 하였는 데 그 결과 SnSbA의 성능이 더 우수함을 확인할 수 있었다. 수지성능비교 실험결과 및 자세한 수지합성방법은 1, 2차년도 보고서에 실려있다.

## 2.2. 실험방법

실험방법도 붕소의 이온교환 실험방법과 동일하나, 리튬의 경우에는 수지 재생단계가 필요없고, 유량을 붕소의 경우보다 더 낮게 실험하였다. 리튬이온 회수에 사용된 SnSbA 무기수지의 경우에는 리튬이온과 수지내 다른 양이온들이 서로 교환되는 것이 아니라 리튬이온이 수지의 내부 격자 사이에 침입되는 형태이기 때문에, 세출시 리튬이온이 질산세출액 증으로 빠져나옴과 동시에 수지가 재생이 되므로 별도의 재생단계가 필요하지 않다. 또, SnSbA 수지의 입자크기를 50 - 120 mesh 크기로 사용하였는데, 이는 Amberlite IRA-743 수지의 경우보다 작은 것으로서 수지의 입자크기가 적기 때문에 장입용액의 컬럼통액이 더디게 된다. 이러한 이유로 SnSbA 의 경우에는 흡착 및 세출시 유속을 수지 20 ml에 대하여 분당 1.67 ml로서 붕소의 경우보다 더 낮게 실험하였다. 2차년도에 간수 유속에 따른 수지의 흡착양상을 유속 3.4, 6.8 ml/min.의 경우와 비교하여 보았고, 세출액의 농도에 따른 세출효과를 질산농도 0.1, 1, 5 N 세가지에 대하여 비교 실험하였는데 유속은 1.67 ml/min.의 경우가, 질산농도는 1 N의 경우가 가장 적절하였다.

탄산리튬 제조를 위한 반복실험에서는 컬럼을 내경 22 mm로 크게하였다. 사용수지량은 80 ml이며, 유속은 수지 단위부피당 유속을 동일하게 하기 위하여 6.68 ml/min.로서 11 mm 컬럼 경우보다 4배 빠르게 하여 1회 간수통액량은 2000 ml, 세출액량은 200 ml로 실험하였다. 용액의 컬럼내 체류시간은 모두 동일하다. 반복실험시 수지는 약 25회 사용하였다.

또한, 3차년도에는 알루미늄 화합물  $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ 를 사용하여 공침법에 의한 간수중 리튬의 분리에 관하여 batch test로 기초실험을 수행하고 그 결과를 이온교환법과 비교하여 보았다.



### 3. 실험결과 및 고찰

#### 3.1. 흡착

그림 4.1 은 SnSbA 의 리튬 흡착용량을 조사하기 위하여 수지 20 ml 에 유속 1.67 ml/min 로 간수를 통과시키면서 간수 B/V 별로 채취 분석한 결과이다. 무기수지에 의한 리튬흡착의 경우에는 리튬이 수지의 성분원자들 사이로 침입해 들어가야 되는데 일정한 시간이 소요되므로 이온교환형 수지들에 비하여 초기에 리튬이 전량 흡착되지는 않는다는 것을 그림을 통해서 알 수 있다. 또한 붕소의 경우에는 Amberlite IRA-743 수지의 붕소 흡착한도가 간수 105 B/V 이었던데 비하여, 리튬의 경우에는 리튬의 흡착

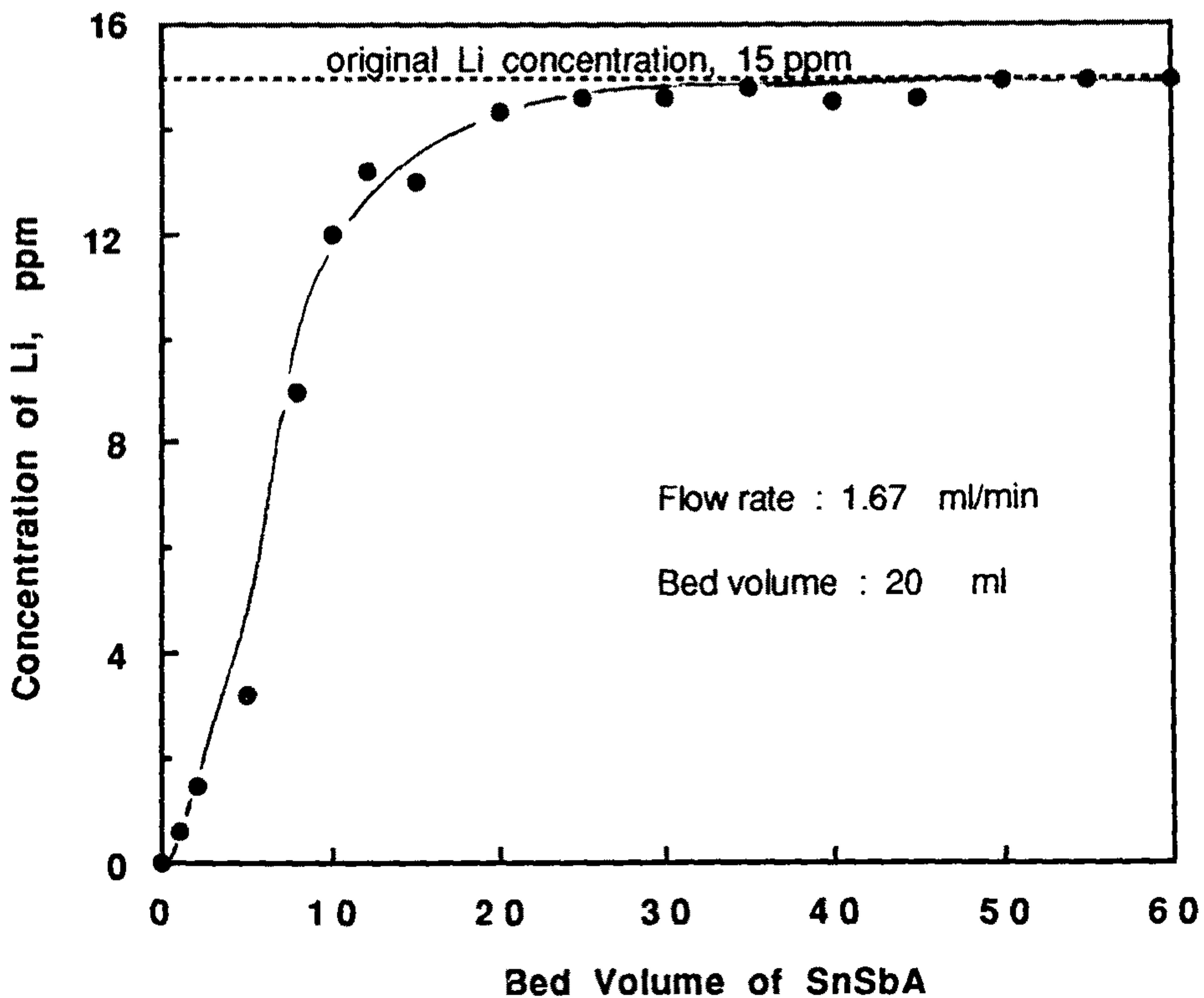


그림 4.1 간수량에 따른 SnSbA의 리튬 흡착곡선

한도가 간수 25 B/V, 즉 500 ml 로서 상당히 작다는 것을 알 수 있다. 수지의 리튬흡착한도까지 수지를 통과한 간수의 부피는 25 B/V 이고, 간수중의 리튬의 농도는 평균 14.5 ppm 이므로 수지층을 통과한 리튬의 양을 조사 계산하면,

$$500 \text{ ml} \times 1 \text{ gr/ml} \times 14.5 \text{ ppm} = 7.25 \text{ mg} \quad (4.1)$$

이다. 또 수지층에 흡착된 리튬의 양은 그림 4.1 의 곡선 상부에 해당되는 것으로 대략 33.3 % 정도이다. 따라서 수지층에 흡착된 리튬의 양은

$$7.25 \text{ mg} \times 33.3 \% = 2.41 \text{ mg} \quad (4.2)$$

이다. 이들 계산값으로부터 합성한 SnSbA 의 리튬 흡착용량은

$$2.41 \text{ mg} \div 20 \text{ ml} = 0.12 \text{ mg/ml} \quad (4.3)$$

와 같다. 이와같은 사실로부터 합성한 SnSbA 수지의 경우 리튬의 선택흡착율은 좋지 만 수지의 리튬흡착 용량이 작다는 것을 알 수 있었다.

### 3.2 세출

그림 4.2 는 SnSbA 수지에 흡착된 리튬을 분리하기 위하여 1 N 질산을 세출제로 하여 흡착시와 같은 유속으로 세출하고, B/V 별로 시료를 채취, 분석한 결과이다. 수지층에 흡착된 리튬을 모두 회수하기 위해서는 10 B/V, 즉 200 ml 이상의 세출액이 필요하다. 즉, SnSbA 에서 리튬의 세출속도는 느리다는 것을 알 수 있다. 이러한 사실은 리튬의 세출시 리튬의 농축효과를 저하시키게 되므로, 이온교환법의 잇점인 분리 및 농축 중, 농축효과를 이용하지 못하게 될 뿐만 아니라 과다한 세출제의 사용이 문제가 된다. 이런 이유로해서 본 연구에서는 리튬의 이온교환 세출시 세출액량을 2.5 B/V 즉, 50 ml 로 하였다. 세출액내의 Li 의 평균농도는 약 45 ppm 이었다. 세출시 회수된 리튬의 양은

$$45 \text{ ppm} \times 50 \text{ ml} \times 1 \text{ gr/ml} = 2.25 \text{ mg} \quad (4.4)$$

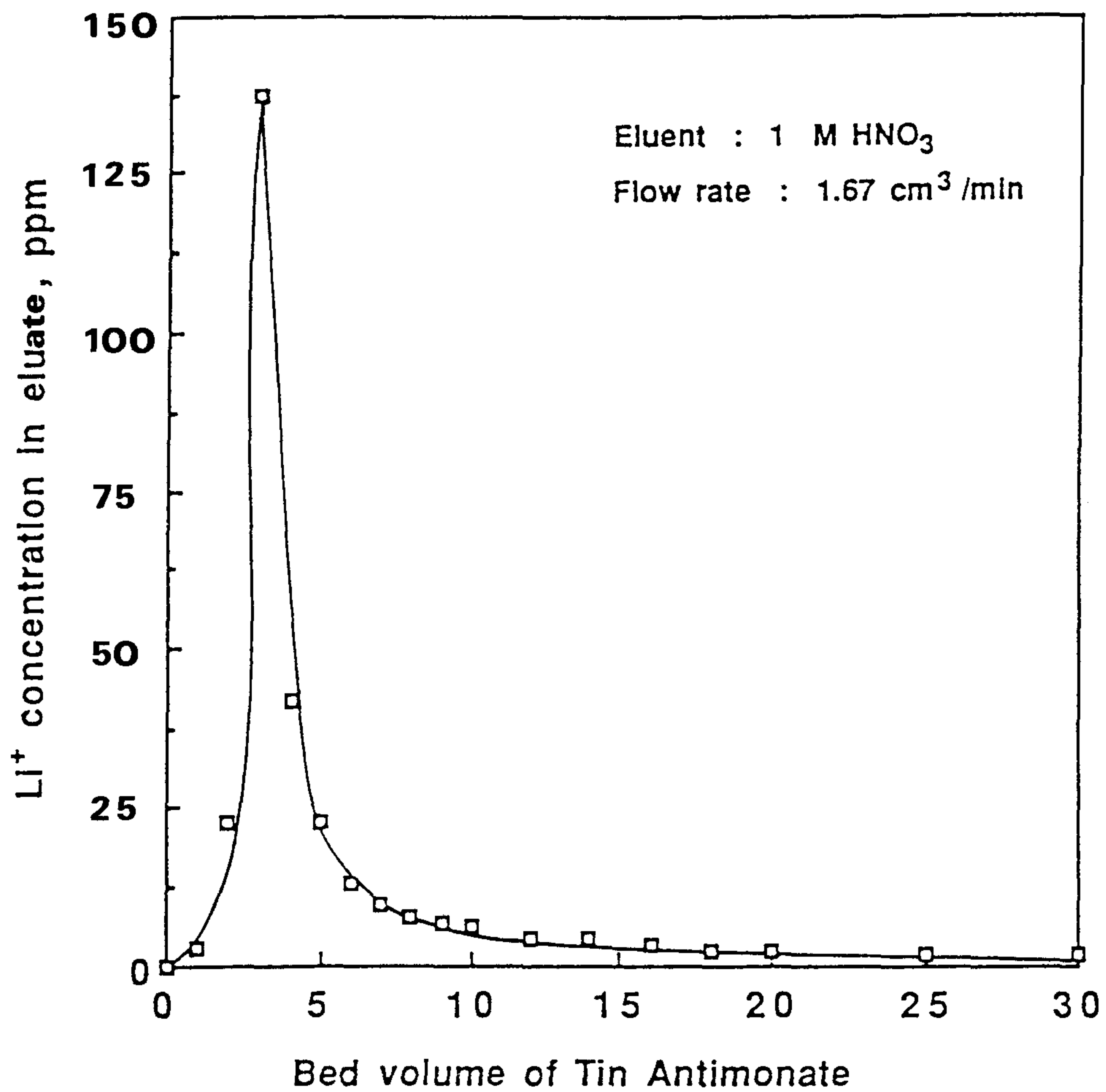


그림 4.2 SnSbA 수지에 흡착된 리튬의 세출곡선 (세출제 1 N HNO<sub>3</sub>)

이고, 세출시 리튬의 회수율은 식 (4.2), (4.4)로부터 약 93 % 이다. 그리고, 흡착과 세출을 통한 리튬의 회수율은 식 (4.1), (4.4)로부터 31 % 임을 알 수 있다.

세출액중에는 리튬외에 다른 양이온들이 불순물로 존재하는데 이 중 Ca 와 Mg 의 양이 특히 많았다. 세출액의 주요성분을 표 4.2 에 나타냈다. SnSbA 수지의 리튬에 대한 선택흡착성이 좋아서 Ca 와 Mg 의 양이 시료에 비하여 많이 줄었음을 알 수 있다. 그러나, 리튬에 비하면 굉장히 많은 양이 세출액 중에 존재하고 있다.

표 4.2 리튬세출액의 주요성분 함량

시 료	Ca(%)	Mg(%)	Li(ppm)
시료 간수	1.45	5.06	14.5
리튬세출액	0.24	0.15	30

#### 4. 공침법에 의한 간수중 리튬의 회수

알루미늄 화합물  $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ 를 사용하여 공침법에 의한 간수중 리튬의 분리에 관하여 기초실험을 수행하였다. 이 실험은 batch test로 하였다. 시료는 원료간수와 pH 를 11로 조정하여 마그네슘을 제거한 간수 두가지로서 마그네슘을 제거한 경우는 침전여과액을 pH 7.4로 재조정하여 사용하였다. 실험순서는 위 두가지 시료 각 1 리터씩을 비이커에 담아 항온조에서 용액의 온도를 일정하게 유지시킨 다음, 여기에  $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ 를 용액내 리튬에 대한 화학양론보다 2.5배 정도 다량을 첨가하여 공침반응을 시켰다. 반응온도는 75 °C이고, 반응시간은 2시간을 유지하였으며, 반응 전후 용액내 리튬함량



을 atomic absorption spectroscopy 에 의해 분석하여 리튬의 공침량을 조사하였다. 침전물의 화합물형태는 아직 확실히 규명되지는 않고 있으나  $\text{LiH}(\text{AlO}_2) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  로 추정되고 있다.

표 4.3 은  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  에 의한 리튬공침시 공침 전후의 용액내 리튬함량을 분석한 결과이다. 표에서 시료번호 1 은 원료간수이고, 2번은 간수중 마그네슘을 침전제거하고 pH를 재조정하는 것이다. 1번의 경우 리튬의 공침율은 16% 이고, 2번의 경우는 35% 이다. 두 가지를 비교하면 마그네슘을 제거한 경우의 공침율이 훨씬 높은 결과를 나타내고 있다. 이온교환법의 경우와 비교해 보면 리튬의 회수에 있어서는 거의 비슷한 회수율을 나타내고 있으나, 이온교환법이 컬럼이라는 연속반응기를 사용하므로 간수의 통액량을 줄임으로써 생산량은 줄이는 대신 회수율을 높힐 수 있다는 점을 감안하면 이온교환법에 비해서 특별히 내세울 만한 잇점이 없다고 할 수 있다. 또한, 공침물로부터 알루미늄과 리튬을 분리하는 공정과 그과정에서의 loss를 감안하면 공침법보다는 이온교환법이 리튬의 회수에 더 효과적이라고 판단된다.

표 4.3  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  에 의한 리튬공침시 공침 전후 용액내 리튬함량

No.	pre-coprecipitation		post-coprecipitation	
	pH	concentration(ppm)	pH	concentration(ppm)
1	6.7	15.0	2.3	12.6
2	7.4	15.0	6.6	9.7

## 제 2 절 리튬 세출액으로부터 탄산리튬의 제조

### 1. 실험방법

이온교환법을 통해 얻은 리튬 세출액으로부터 탄산리튬을 제조하는 과정은 그림 4.3 과 같다. 리튬세출액을 carbonation 시키면, 세출액중의 리튬이온과 carbonate 이온은 다음 식 (4.5)와 같은 반응에 의하여  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  를 형성한다.



그런데,  $\text{CO}_3^{-2}$  이온의 첫번째 해리상수는 다음식 (4.6)과 같으므로

$$\frac{(\text{H}^+)(\text{CO}_3^{-2})}{(\text{HCO}_3^-)} = 10^{-10.4} \quad (4.6)$$

식 (4.5)와 같은 반응을 일으키기 위해서는 리튬용액의 pH 가 10 이상 되어야 한다. 또한, 세출액중에는  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Mg}^{+2}$  등의 알칼리 토금속 이온들이 상당량 존재하고 있고, 이들 또한  $\text{CO}_3^{-2}$  와 carbonation 반응을 일으키므로  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  제조이전 단계에서 이들 불순물을 제거해 주어야 할 필요가 있다. 따라서, 먼저 리튬세출액에 NaOH 를 사용하여 용액의 pH 를 12 로 조절하고 여기에  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  포화용액을 과량 첨가하여 용액중의  $\text{Ca}^{+2}$  와  $\text{Mg}^{+2}$  이온을 탄산염 및 수산화물로 침전시켜 제거한다. 다음에 용액을 1/10 로 가열농축 시킨 후 냉각시켜서 용액중의 불순물과  $\text{NO}_3^-$  이온등을 염의 침전물로 제거시키는데, 이때 용액중의  $\text{Li}^+$  이온이 탄산염을 석출하지 못하도록 용액의 pH 를 3 으로 조절한 후 가열농축 시키도록 한다. 이와같이 리튬 수용액 중 리튬 이외의 성분들을 염의 집합체로 침전 제거시킨 후 여액을 NaOH 로 pH 10 으로 조정하여  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  를 용액내  $\text{Li}^+$  의 당량비만큼 첨가시키면  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  가 침전으로 석출된다. 침전물은 여과 후 acetone 과 리튬포화 수용액으로 세척하고, 여과액은 다음 실험시 사용할 수 있도록 따로 보관하였다.

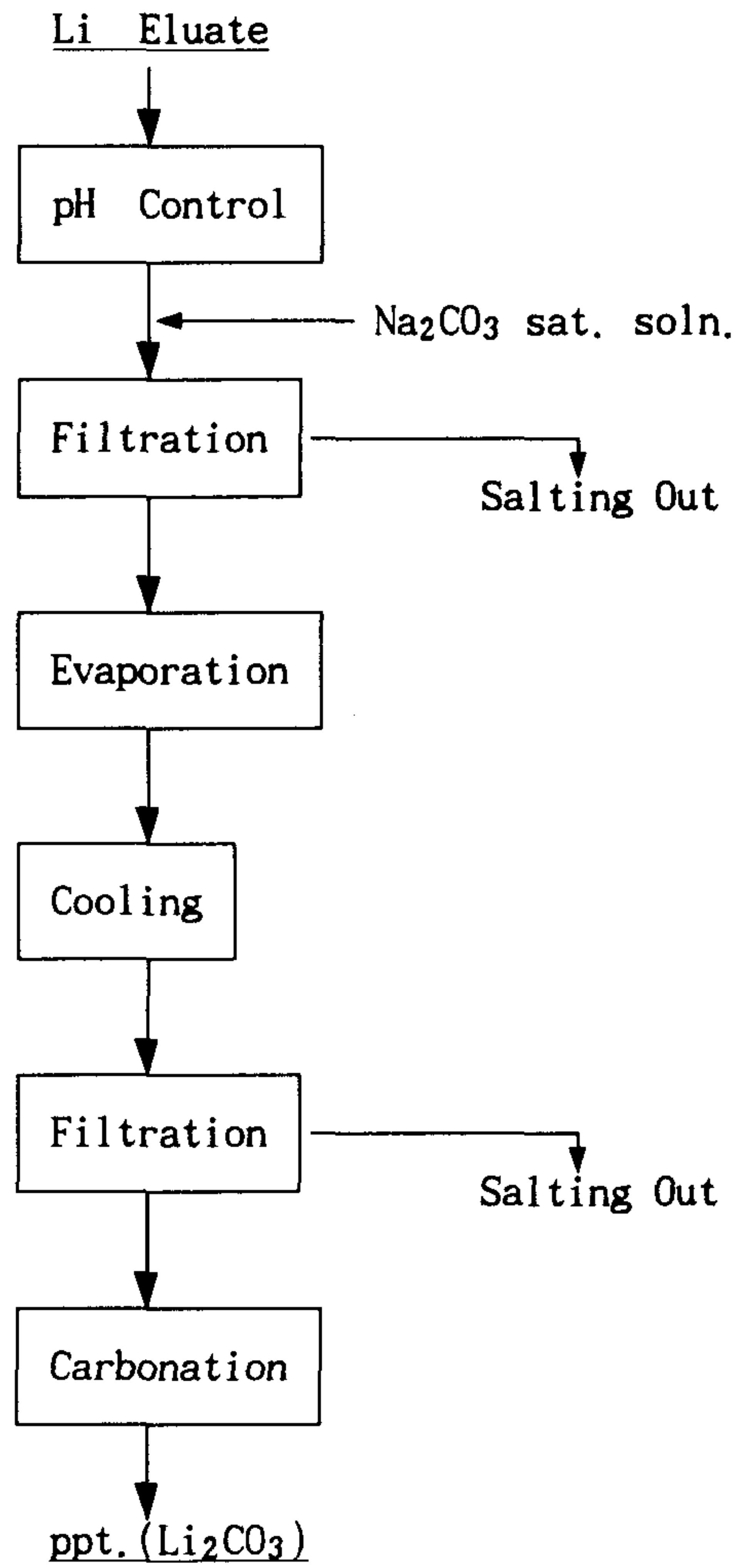


그림 4.3 리튬세출액으로부터 탄산리튬 제조공정의 개요도

## 2. 실험결과

리튬세출액 8 리터를 사용하여 앞의 실험절차에 의거 가열농축시켜서 농축액 80 ml 를 만들고 이것을 탄산화 반응시킨 결과, 용액내에서 하얀색을 띤  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  침전물이 얻어졌으며 그 양은 0.58 그램이었다. 리튬세출액의 리튬 평균함량이 45 ppm 이므로 8 리터의 세출액중에 존재하는 리튬양을 세출액의 밀도를 1로 근사시켜 계산하면

$$8000 \text{ ml} \times 1 \text{ gr/ml} \times 45 \times 10^{-6} = 0.36 \text{ gr} \quad (4.7)$$

이 된다. 또, 이 리튬이온들이 탄산리튬으로 모두 침전이 됐다고 가정했을 경우 그 양을 환산하면

$$0.36 \text{ gr} \times \frac{73.8}{13.8} = 1.92 \text{ gr} \quad (4.8)$$

이 된다. 그런데, 농축액은 가열 농축 과정에서 용액내 존재하는 다른 이온들을 미리 salting out 시켰기 때문에 침전시 용해도에 미치는 다른 이온들의 효과가 상당히 억제되었다고 생각될 수 있다. 따라서 탄산리튬의 물에 대한 용해도가 상온에서 1.54 gr/100 ml 임을 고려하면 용액내에서 잔류량을 제외하고 실제 침전 석출될 수 있는 양은 최대

$$1.92 - (80 \text{ ml} \times 1.54 \text{ gr/100 ml}) = 0.68 \text{ gr} \quad (4.9)$$

이다. 본 실험에서는 0.58 그램이 얻어졌으므로 탄산리튬으로의 리튬 회수율은 85% 정도로서 여과, 세척 및 칭량등을 통한 실험오차들을 감안하면 침전으로 회수할 수 있는 양은 대부분 얻어졌다고 생각되어진다.

리튬세출액을 carbonation 시켜 얻어진 침전물을 X-선 회절분석법에 의하여 정성분석한 결과는 그림 4.4 와 같고, 이것은  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  로 확인되었다. 그리고, 그림 4.3에 표시한 염의 침전물들은 주로  $\text{CaCO}_3$ ,  $(\text{Ca}, \text{Mg})\text{CO}_3$  및  $\text{NaCl}$  등인 것으로 확인되었다. 침전



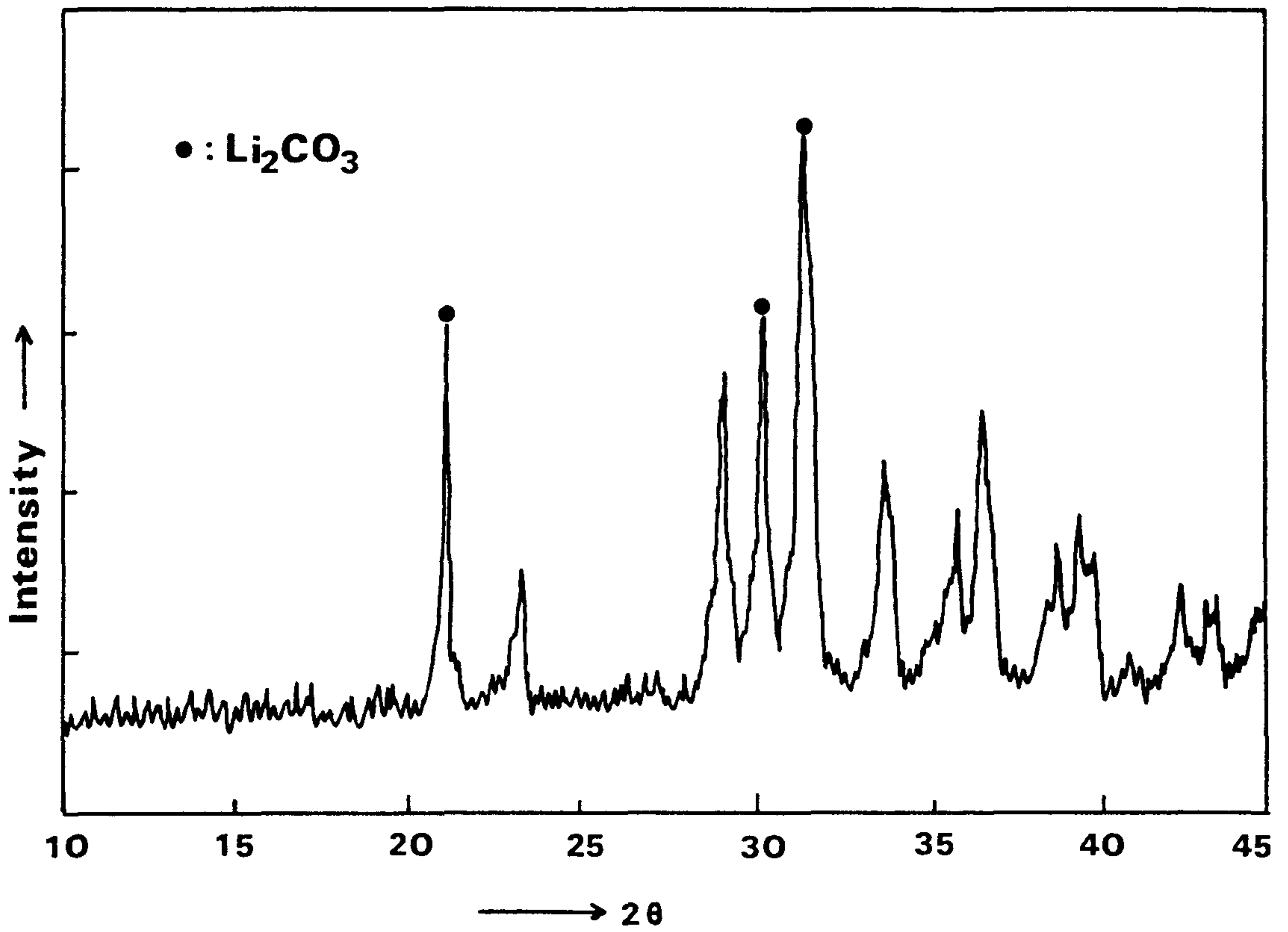


그림 4. 4 리튬세출액의 탄산화반응에 의해 얻은  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 의 X선 회절곡선

물의 정량분석은 침전물을 약 0.1 gr 샘플링하여 증류수 100 cc 에 녹인다음, 이를 원자흡광분석법에 의하여 분석하였다. 분석결과 제조된  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  의 순도는 94% 정도였다.

사진 4.1은 침전물의 형상을 주사전자현미경(SEM)으로 1000 배로 관찰한 것이다. 사진 (a)는 본 연구에서 제조된 샘플이고, (b)는 Aldrich 사의 제품시약  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  를 비교 관찰한 것이다.

붕소를 회수하고 난 간수여액으로부터 최종산물인 탄산리튬을 제조하기까지의 리튬에 대한 물질수지를 구하면 표 4.4와 같다. 표에서 리튬함량은 간수 및 세출액중의 농도와 제조된 탄산리튬의 양으로부터 계산한 것이며 계산편의상 용액의 밀도를 모두 1로 근사하여 계산하였다. 이 결과를 보면 간수 80 리터로부터 리튬의 30.3 %가 분리 회수되어 그 중 30.5 %는 탄산리튬 제조에 사용되고, 나머지는 농축액에 잔류되어 있음을 알 수 있다. 이 농축액은 다음번 탄산리튬제조에 사용되어지고 그 때에는 새로 제조한 농축액중의 대부분의 리튬이 탄산리튬으로 회수되어진다.

표 4.4. 간수로부터 탄산리튬제조까지의 리튬의 물질수지

공정 구분	간수	수지흡착	세출액	가열농축액	탄산리튬 ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ )
시료량 (ml)	80000	-	8000	80	0.58 gr
리튬함량 (ppm)	14.5	-	45	-	94 %
리튬량 (gr)	1.16	0.39	0.36	0.25	0.11
단계별 회수율(%)	-	33.3	92	-	30.5



(a)



(b)

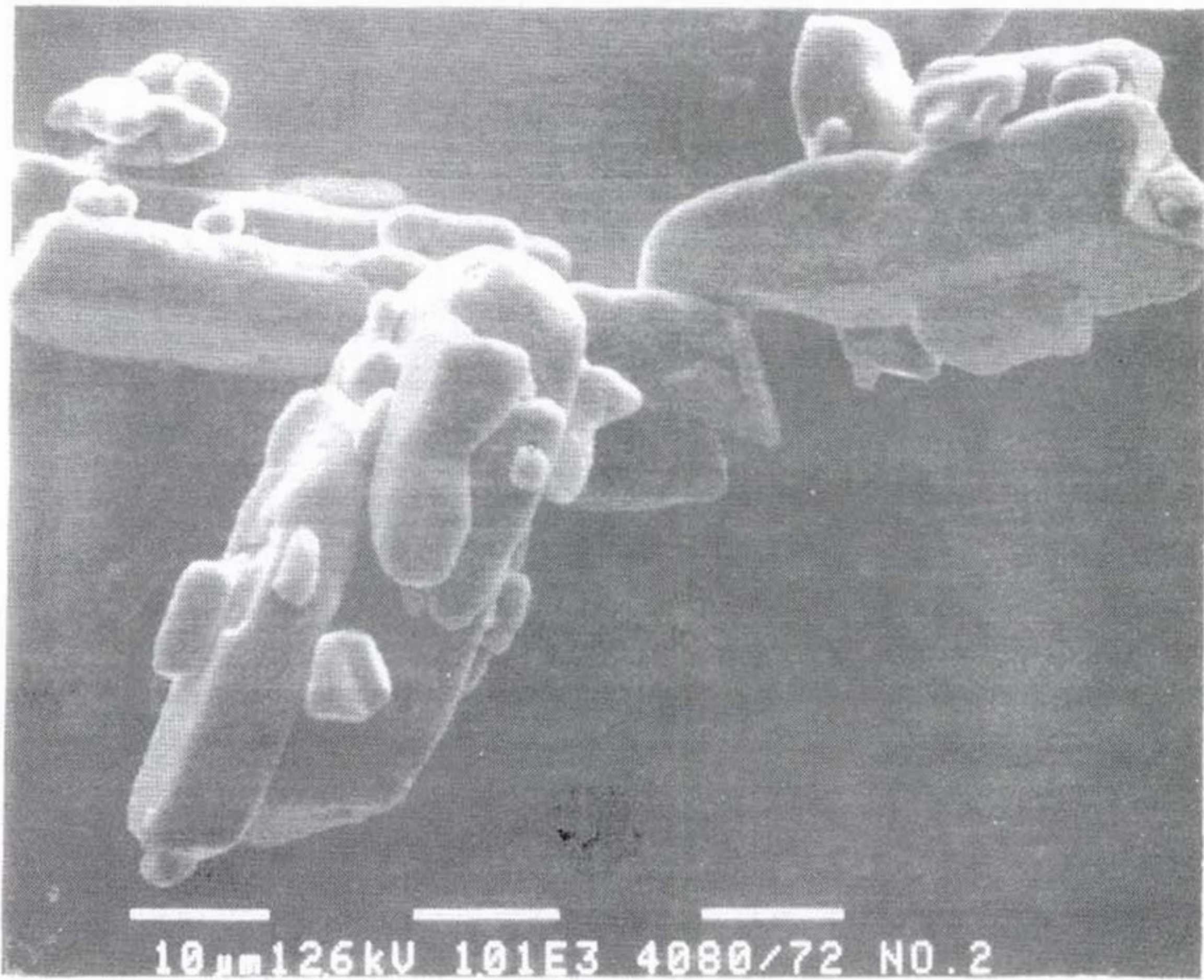


사진 4.1. 간수로부터 제조한  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  샘플의 입자형상:  
(a) 제조 샘플, (b) 제품시약, (SEM 배율 x1000).



## 제 5 장 Semi-Pilot Plant 실험

### 제 1 절 리튬과 붕소회수를 위한 이온교환 연속공정

해수로부터 붕소와 리튬을 회수하기 위하여 1, 2차년도에 일련의 실험들을 통해 간수에서 붕산과 탄산리튬을 제조하기까지 그림 5.1과 같은 연속공정을 확립할 수 있었다. 이들 공정 중에서 가장 중요한 공정은 이온교환공정으로서 2차년도까지는 붕소회수와 리튬회수를 각기 따로 회수하였는데, 본 3차년도 연구에서는 이온교환공정을 붕소와 리튬회수가 동시에 수행될 수 있는 연속공정으로 채택하여 간수중의 붕소와 리튬을 분리 회수하는 실험에 주력하였고, 또 이온교환 컬럼장치의 크기를 semi-pilot scale로 scale-up 하여 연구를 수행함으로써 본 연구결과의 기업화 적용시 기초자료를 제시하고자 하였다.

이온교환 연속공정은 시료간수를 먼저 붕소회수용 컬럼에 통액시켜 붕소를 회수하고, 붕소회수 후의 간수여액을 리튬컬럼에 동시에 통액시켜 리튬을 회수하는 것이다. 또, 이온교환 연속공정에서는 컬럼을 여러개를 사용하여 흡착, 수세, 세출 및 수지재생 단계를 동시에 행하는 것으로서 한 컬럼에서 흡착을 하고있는 동안 다른 컬럼에서는 세출 및 세척 또는 재생단계가 진행되도록 컬럼장치가 구성되어 있다. 연속공정에서는 회수하고자 하는 목적성분 1개에 대하여 최소 2개 이상의 컬럼을 사용하여야 되며, 본 연구와 같이 목적성분이 2개인 경우에는 4개 이상의 컬럼을 사용하여야 한다. 그리고, 이들 컬럼의 설계와 구성 및 제작은 공장의 장치비, 운영비 및 제품의 생산비와 생산량등에 직결되는 문제로서 연속공정 컬럼장치의 설계 및 제작을 얼마큼 잘 하느냐 하는 것이 기업화시 기술상의 관건이라고 할 수 있다.

본 3차년도 연구에서는 이온교환 연속공정에 4개의 컬럼을 채택하여 한 컬럼에서 붕



소가 흡착되고 있을 때 다른 3개의 컬럼들에서는 각각 붕소의 세출과 리튬의 흡착 및 세출이 이루어 질 수 있도록 컬럼장치를 설계, 제작하여 실험하였다.

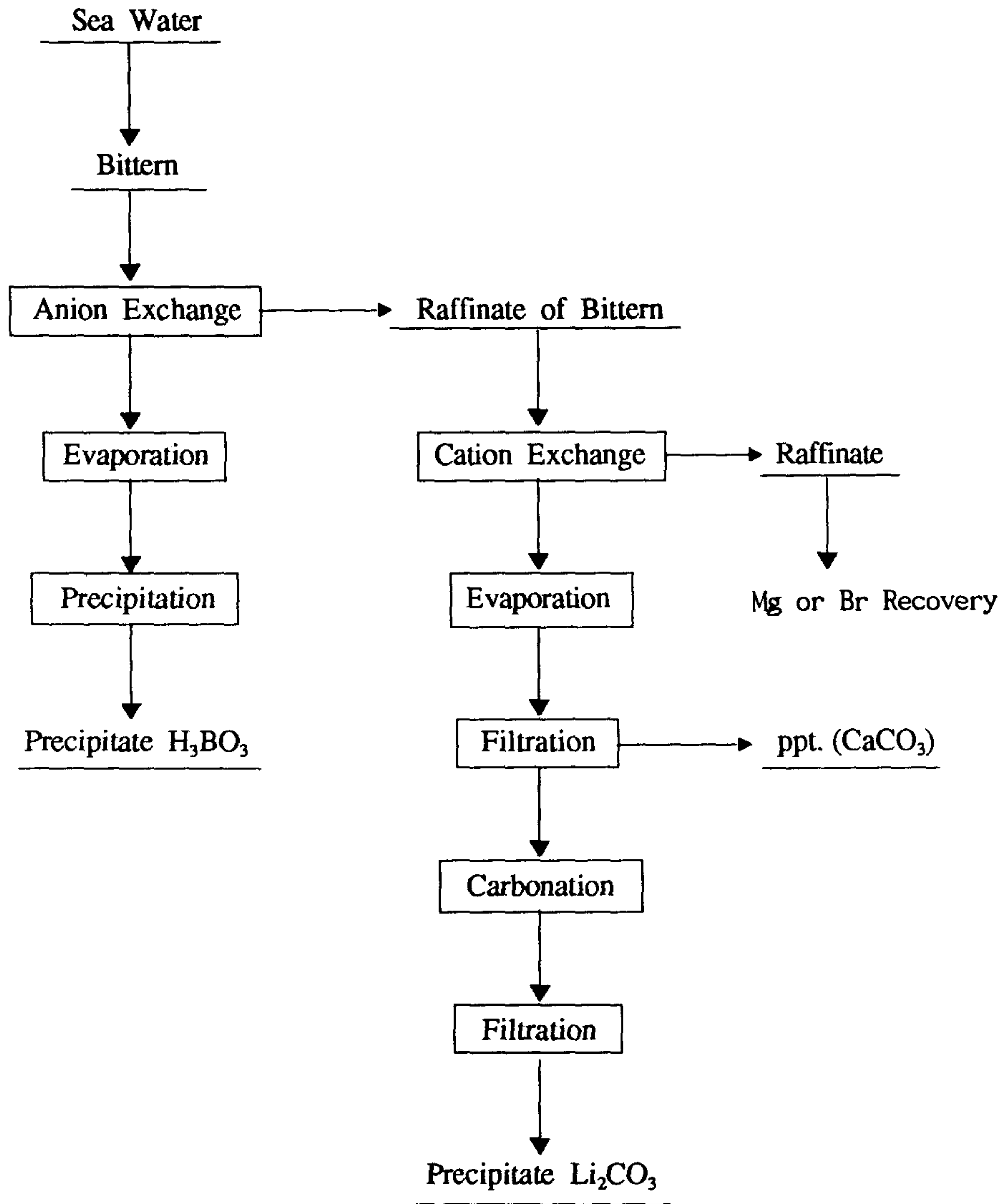


그림 5.1 간수로부터 boric acid와 탄산리튬을 제조하기 위한 공정 개요도

## 제 2 절 실험

### 1. 실험장치 및 제작

간수로부터 붕소와 리튬을 분리 회수하기 위한 이온교환 연속공정의 기본 장치설계는 그림 5.2 의 개요도와 같다. 그림에서 I, II, III, IV이 컬럼을 나타내는 데 I와 III 컬럼은 붕소회수에, II와 IV 컬럼은 리튬회수에 사용된다. 각 단계별 공정을 보면 이온교환공정 자체가 간수로부터 목적성분을 분리하는 흡착공정에서는 간수장입이 많고 흡착된 간수를 회수하는 세출공정에서는 세출과 동시에 농축효과를 주기 위해서 세출액량을 적게한다. 따라서, 붕소의 경우에 I 컬럼에서 흡착이 되는 동안 III 컬럼에서 수세와 세출 및 수지재생단계가 진행이 되도록 하고, 리튬의 경우에는 II 컬럼에서 흡착이 되는 동안 IV 컬럼에서 수세와 세출이 진행되도록 하였다. 그 다음에는 I 컬럼에서 붕소흡착 수지의 수세와 세출 및 재생이 이루어지고 III 컬럼에서는 붕소의 흡착이 진행되며, II 컬럼에서 리튬의 수세와 세출이, IV 컬럼에서는 리튬의 흡착이 진행되면서 1회의 실험이 끝나게 된다.

이 과정에서 붕소를 흡착하고 난 간수 여액(raffinate)은 배출관을 통해서 곧 바로 리튬흡착 컬럼으로 장입이 되도록 하였고, 세출액은 붕소와 리튬을 각기 다른 통에 받아 회수하였으며 수세와 재생액은 폐기하였다. 1,2차년도 실험결과를 참조하면 붕소 흡착시의 간수 장입유속은 지름 11 mm 컬럼에서 수지 20 ml당 분당 3.2 ml 이고, 리튬의 경우에는 분당 1.67 ml 였으므로 붕소흡착 컬럼을 통과한 간수는 배출관을 따라 리튬 시료장입용기에 받아짐과 동시에 리튬흡착 컬럼으로 장입이 되도록 하였다.

붕소와 리튬의 흡착 및 세출이 동시에 이루어 지기 위해서는 붕소흡착에 공급되는 간수량이 리튬흡착에 공급되는 양보다 다소 여유가 있어야 한다. 따라서 컬럼사이즈를 붕소의 경우에는 1,2차년도에 비해 4배 scale-up 하였고 리튬의 경우에는 7.4배로 하

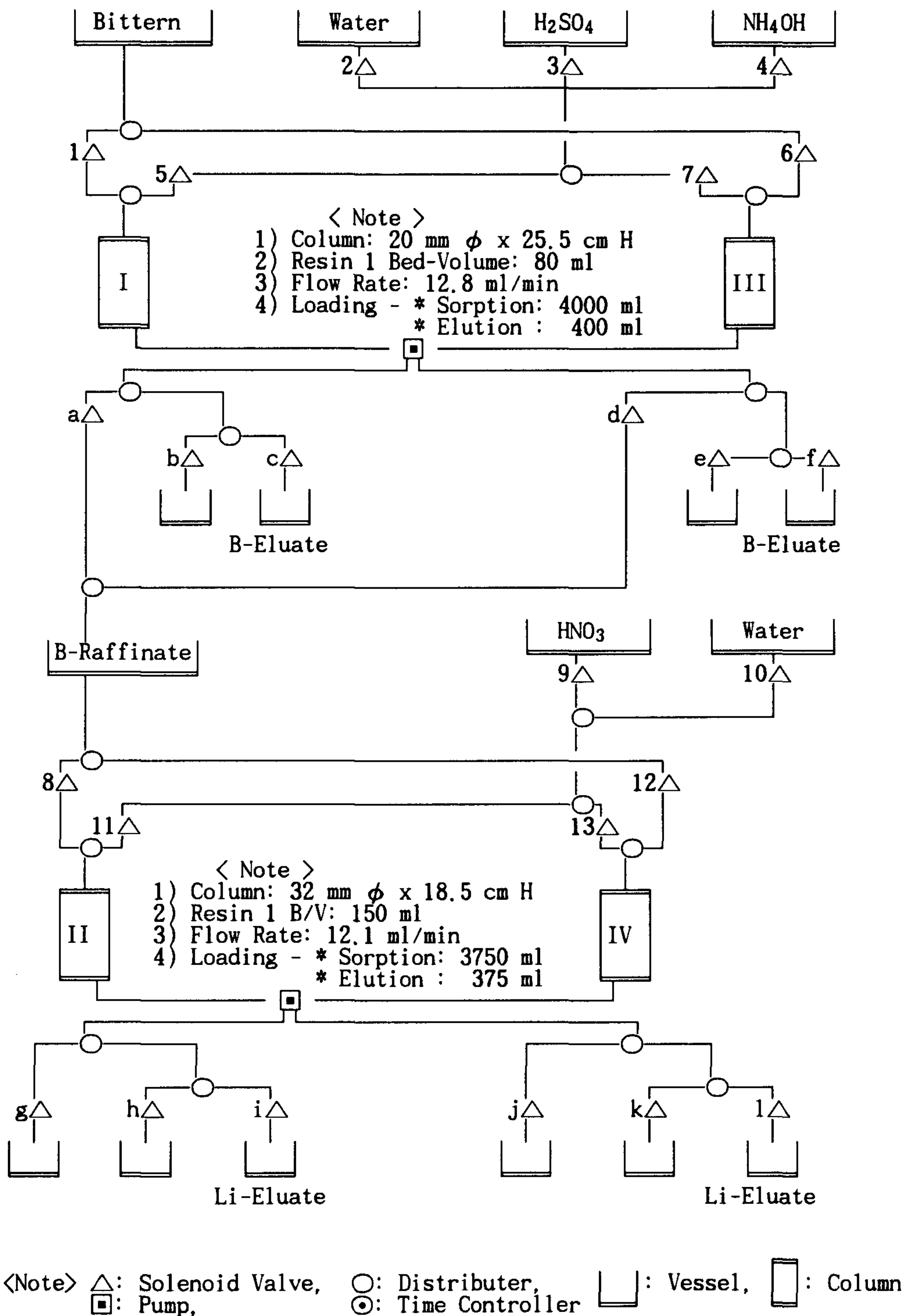


그림 5.2. 이온교환 연속공정에 의한 붕소와 리튬회수용 Scale-Up 장치 개요도

였다. 시료의 장입유속은 1,2차년도에 채택한 적정유속을 참조하여 용액의 컬럼내 체류시간이 동일하도록 하기위하여 붕소컬럼에는 분당 12.8 ml, 리튬컬럼에는 분당 12.1 ml 로 하고 통액시간을 같게 해줌으로써 붕소컬럼을 통과한 간수가 리튬컬럼에 순조롭게 장입이 될 수 있도록 하였다.

시료 및 용액을 컬럼으로 장입시에 유속조절은 Master-Flex Pump를 사용하였다. 본 실험에서 사용한 펌프는 펌프모터 축에 최대 4개의 pump head를 설치할 수 있는 데, 붕소와 리튬회수시의 컬럼 통액유속이 다르므로 붕소와 리튬용으로 각각 1개씩 두개의 펌프를 설치하고, 각각의 펌프에는 펌프헤드를 두개씩 장착하여 1개의 펌프가 2개 컬럼의 통액유속을 조절할 수 있도록 실험장치를 구성하였다.

컬럼의 재질은 내산성 유리나 투명한 수지계통의 재료를 사용하면 되는 데 본 연구에서는 유리로 제작하였으며 컬럼의 배출구 쪽은 glass wool로 막아 수지는 빠져 나가지 못하고 용액만 빠져나가도록 하였다. 그림 5.2에 표시된 시료용기는 아크릴 수지로 제작하였고, 컬럼 및 용기의 배관은 내경 3/16 인치인 tygon tube를 사용하였다. 용기로부터 컬럼으로 시료 및 용액의 공급은 solenoid valve를 사용하여 각각의 용액들이 해당되는 컬럼으로 공급이 될 수 있도록 개폐 조절하였다. 솔레노이드 밸브내 관의 재질은 테프론이다. 또, 그림 5.2에서 distributor는 용기와 솔레노이드 밸브 및 컬럼들의 배관용 tube connector를 나타내는 것으로 내산성 비닐제를 사용하였다.

그림 5.2에서 아라비아숫자 및 알파벳 소문자로 표시된 것이 scale-up 장치의 솔레노이드 밸브인 데 아라비아숫자는 inlet측, 알파벳은 outlet측 밸브를 나타내는 것이다. 시간에 따른 솔레노이드 밸브의 개폐는 그림 5.3과 같은 Solenoid-Valve Time Controller 를 사용하여 각각의 밸브를 콘트롤러 내에 있는 타이머들에 연결시켜 조절하였다. 그림 5.2에서 보듯이 이 실험장치에는 25개의 솔레노이드 밸브가 설치되어 있는데, 밸브는 컬럼의 유입측과 배출측이 한 쌍으로 동시에 개폐되어야 하므로 조절타



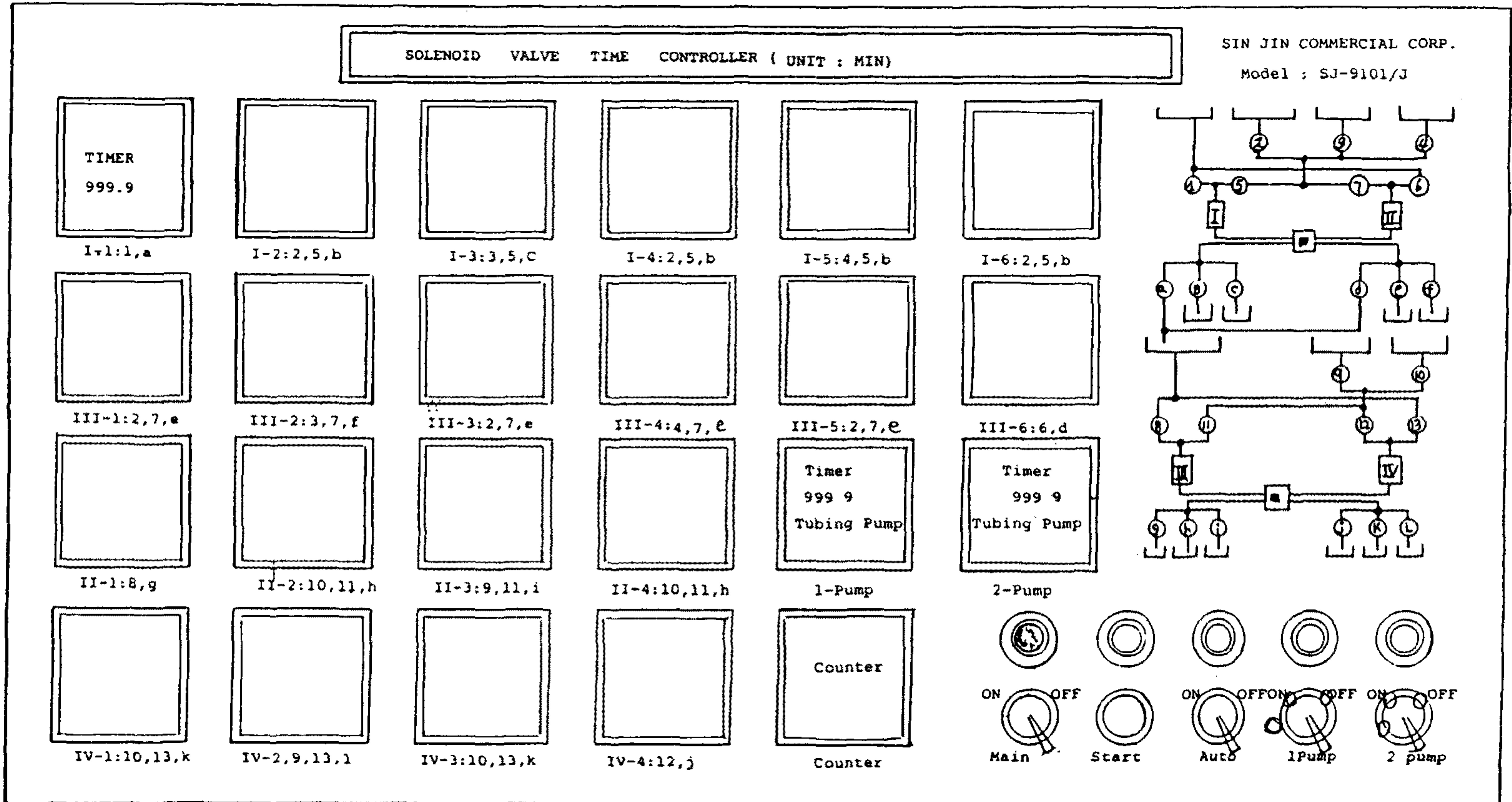


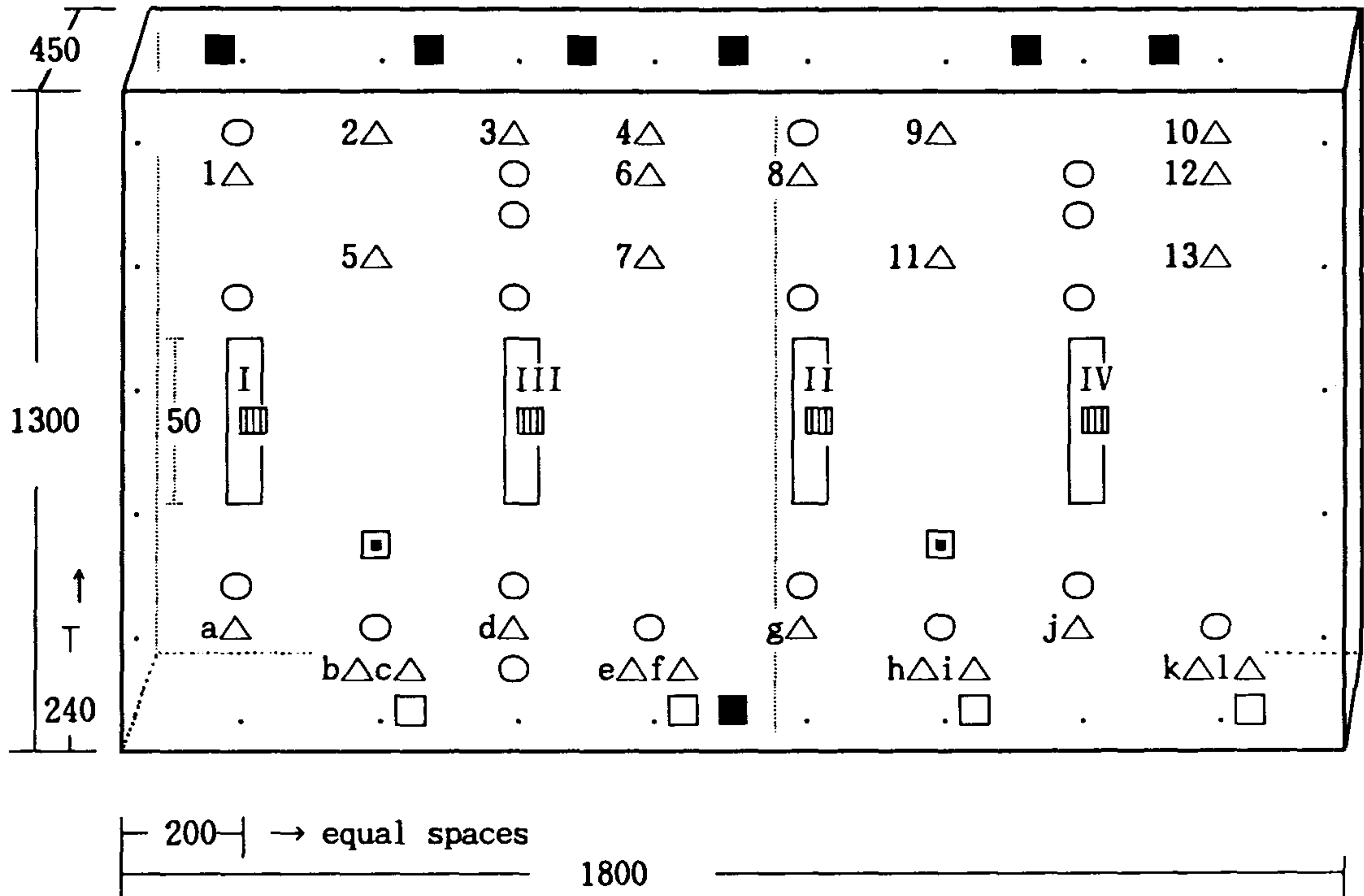
그림 5.3. 이온교환 연속공정 실험장치의 솔레노이드 밸브 컨트롤러의 정면 개략도

(축적 1/4).

이머의 개수는 밸브의 수보다 적어진다. 본 실험장치에서는 20개가 필요하였다. 이 외에 두개의 펌프동작용 타이머와 반복실험시 실험횟수를 기록하는 counter를 포함하여 그림 5.3과 같이 솔레노이드 밸브 컨트롤러를 제작하였다. 컨트롤러박스의 크기는 폭 800, 길이 550, 높이 450 mm 이다.

시료용기와 솔레노이드밸브 및 컬럼들은 철제 프레임을 제작하여 여기에 셋팅하였는데 개략적인 배치도는 그림 5.4와 같다. 각 부품들의 배치를 그림 5.2와 같이 할 경우는 실험장치 셋팅에 필요한 건물공간의 높이가 많이 소요되기 때문에 붕소와 리튬 컬럼들을 그림 5.4와 같이 평행하게 설치하여 장치 설치에 필요한 건물공간을 최소화 하였다. 각 컬럼 및 밸브들은 크램프를 사용하여 프레임에 고정시켰고, 각 부품들의 배관은 서로 꼬이지 않도록 유의하였으며 배관튜브들의 접합부는 공기가 유입되지 않도록 밀폐시켰다.

각 부품들이 설치된 실험장치의 모양이 사진 5.1에 나타나 있다. 사진 5.2는 4개의 이온교환 컬럼인데 왼쪽에서부터 I, III, II, IV 컬럼 순으로 I, III은 붕소 회수용이고 II, IV는 리튬 회수용인데 사진에서는 컬럼내에 수지가 채워져 있는 상태이다. 사진 5.3은 그림 5.3에 나타낸 솔레노이드밸브 컨트롤박스의 정면 모습이다. 사진 5.4는 시료 및 용액용기의 위치와 이들이 컬럼에 연결된 상태를 보여주는 데, 왼쪽에서부터 간수, 증류수, 10% 황산용액, 4% 암모니아용액, 붕소회수후 간수여액 저장용기의 순으로 배치되어 있다.



- <Note> 1. Unit: mm  
 2. ".": 1/2 " front bar connecting points  
 3. ■: Input Vessel, □: Output Vessel, △: Sol-Valve,  
 ○: Tube Connector, ▤: Column, ◻: Pump

그림 5.4 Scale-Up 이온교환장치의 부품배치 개략도





사진 5.1 간수로부터 붕소와 리튬을 회수하기 위한 이온교환컬럼 Scale-Up 장치의 Overview.

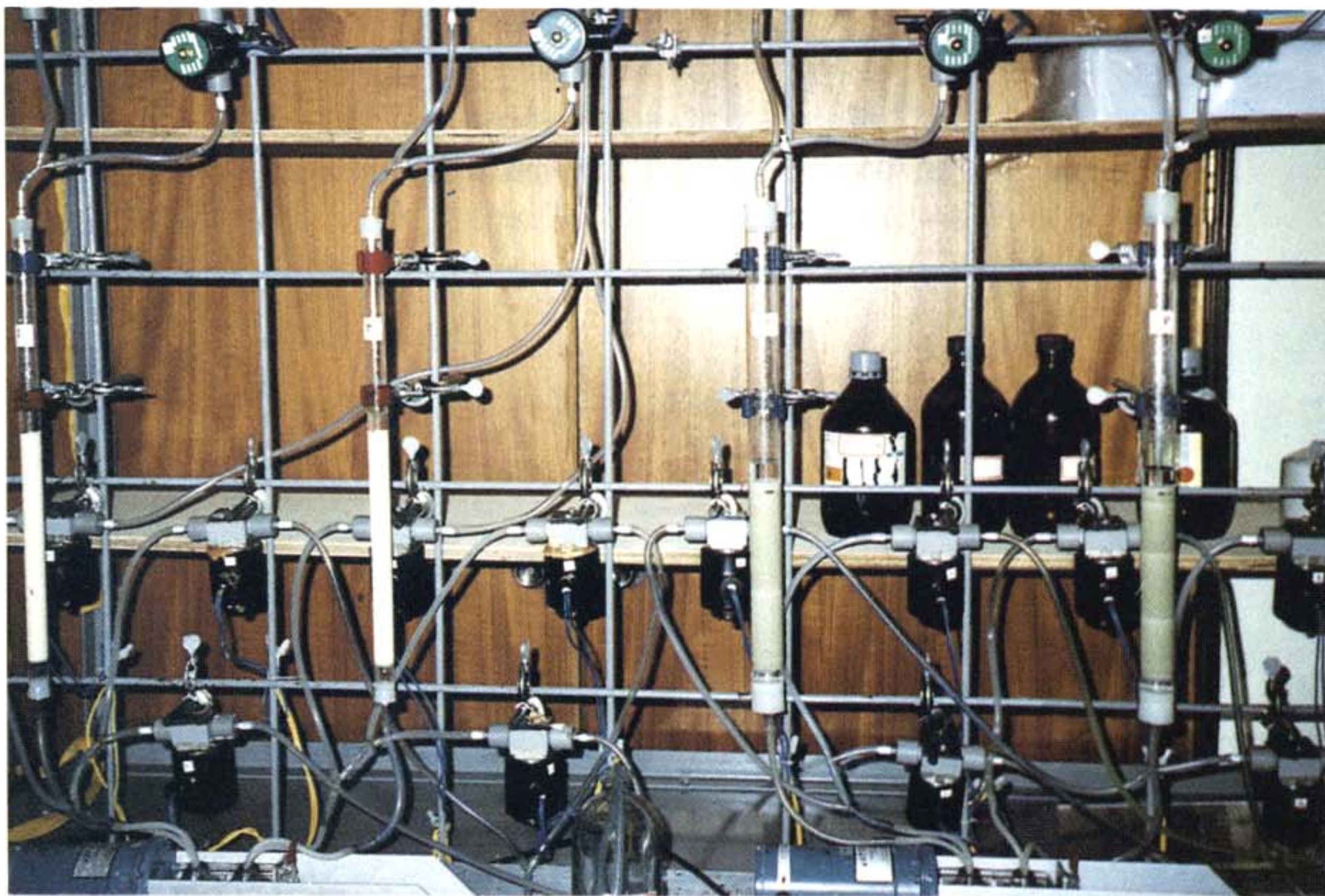


사진 5.2 이온교환 Scale-Up 장치의 컬럼



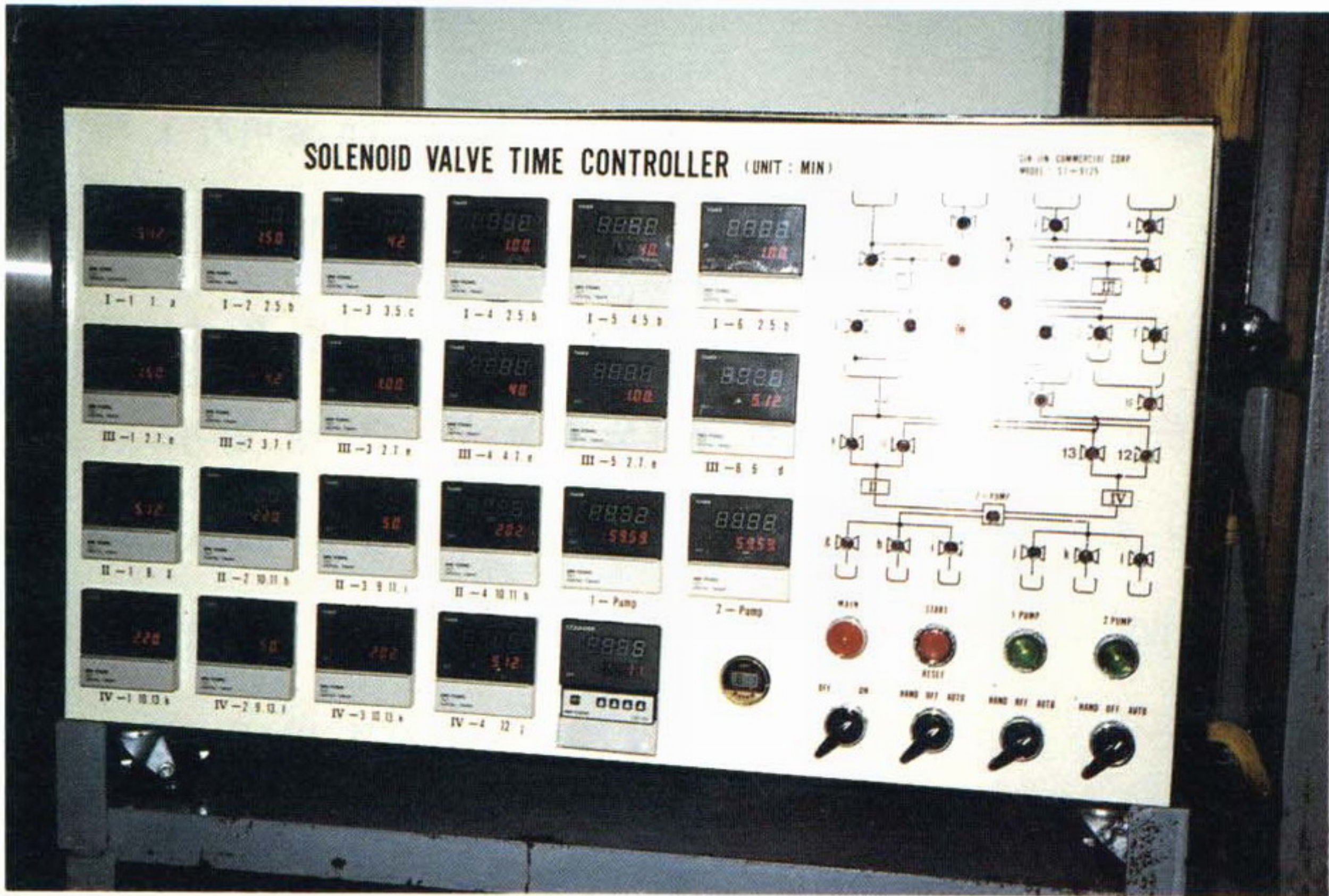


사진 5.3 이온교환 Scale-Up 장치 콘트롤박스의 정면 사진

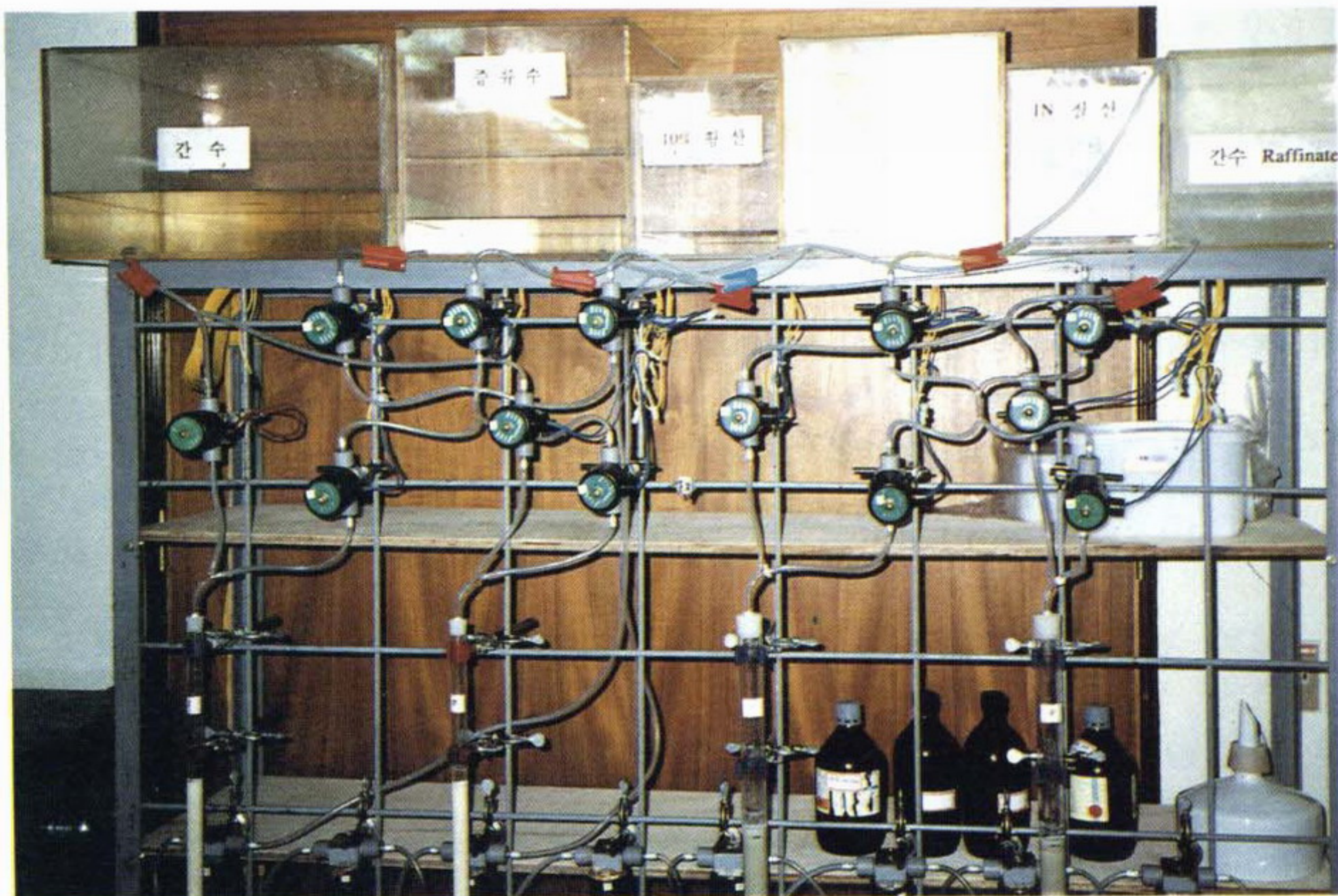


사진 5.4 이온교환 Scale-Up 장치의 시료용기 배치 및 컬럼 Inlet 모습



## 2. 실험방법

먼저 20 - 40 mesh 크기의 Amberlite IRA-743 수지와, Sb/Sn 몰비가 1.75 이고 크기가 50 -120 mesh 인 SnSbA 무기계 흡착제를 붕소컬럼과 리튬컬럼들에 충전시킨다. 수지를 충전시킬 때는 컬럼 밑부분에 미리 1인치 정도의 물을 넣은 후 수지를 천천히 충전시키도록 하며 수지를 일정량 충전시킨 후에도 물높이가 수지층 높이보다 1-2 cm 더 높게 한다. 수지의 충전량은 붕소의 경우는 1 bed volume 을 1, 2차년도에 비해 4배 scale-up 된 대로 80 ml로 하였고, 리튬의 경우는 7.4배가 많은 150 ml로 충전하였다.

수지를 충전한 후에는 펌프를 구동시켜 4개의 컬럼들에 시료 및 용액들을 흘려 주는데 붕소의 경우는 유속을 12.8 ml/min 로, 리튬의 경우는 12.1 ml/min 로 조절하였다. 흡착시 간수 장입량은 흡착성분이 수지에 완전히 흡착이 되지 않고 컬럼을 빠져나가는 통액량을 나타내는 Break Through Point 와 수지의 흡착한계량을 동시에 고려해 주어야 한다. 1, 2차년도 연구를 통해서 수지의 흡착한계가 붕소의 경우에는 105 B/V, 리튬은 약 50 B/V 정도임을 알 수 있었다. 3차년도 scale-up 실험에서는 흡착시 간수 장입량을 break through point 와 흡착한계점의 중간으로 정하여 붕소의 경우는 수지의 50 B/V 인 4000 ml를, 리튬의 경우는 25 B/V 인 3750 ml를 통액시켰다. 세출시 세출액량은 붕소의 경우에는 흡착량의 1/10 인 400 ml, 리튬의 경우는 375 ml로 하였다.

간수 및 각 용액들의 장입량의 조절은 펌프를 작동시켜 유속을 조절한 다음 솔레노이드밸브 콘트롤박스에 있는 타이머들을 장입용액의 양을 고려하여 시간을 조정해 두면 밸브의 개폐가 조절되어 이루어진다. 그런데 세출시 솔레노이드밸브가 열려 세출액이 컬럼으로 흘러들어 가기 시작하면 먼저 컬럼내에 잔류하고 있는 물이 컬럼을 빠져나와서 세출액 용기로 들어가게 되므로 밸브의 작동을 정해진 세출액양 만큼만 하면 실제로 원하는 세출액량이 얻어지지 못 하게 된다. 예비실험을 통해서 조사해 본 결과

세출이 시작되면 초기에 1.3 - 1.5 B/V 의 물이 빠져 나오고 그 후에 세출액이 흘러나오는 것이 확인되었다. 따라서 이 양에 해당되는 시간만큼 밸브 작동시간을 보정해 주었다. 붕소의 경우는 계산상의 세출시간이 31.2 분인데 40분으로 보정하고, 리튬은 계산상 작동시간 31.2 분을 50 분으로 보정하여 세출시켰다. 리튬의 보정시간이 붕소보다 더 긴 이유는 리튬의 컬럼사이즈가 더 크기 때문이다.

표 5.1은 1 회의 scale-up 실험시 각 컬럼별 솔레노이드밸브의 단계별 작동순서 및 작동시간을 나타내고 있다. 표에서 S, W, E, R 은 각각 흡착, 수세, 세출, 재생단계를 나타내는 것이며, 숫자 및 알파벳은 컬럼의 inlet과 outlet 측 솔레노이드밸브를 표시한 것이다. Step 1 은 붕소와 리튬이 각각의 컬럼 I과 II에 흡착이 되고 있는 단계로서 다른 두개의 컬럼 III과 IV에서는 붕소와 리튬의 수세 및 세출, 재생단계가 진행이 됨과 동시에 세출액들이 용기에 받아진다. 다음 step 2에서는 흡착된 컬럼 I 과 II에서 세출과 재생이 이루어지고 다른 컬럼 III과 IV에서는 다시 흡착이 진행되어 1회의 실험이 종료됨과 동시에 다음번 실험의 준비가 완료된다. 이와 같은 1회의 실험이 반복되면서 간수중의 붕소와 리튬이 연속적으로 분리 회수가 된다.

### 제 3 절 실험결과 및 고찰

Scale-up 컬럼장치의 가동하기 시작한 후 바로 붕소와 리튬의 흡착 및 세출단계시 용액내 성분함량을 조사하기 위하여 각 bed volume 별로 40 ml 씩 시료를 채취하였다. 흡착단계에서 붕소는 2, 5, 10, 20, 30, 40, 50 B/V 짜에, 리튬은 1, 5, 10, 15, 20, 25 B/V 짜에 시료를 채취하였다. 세출단계에서는 붕소의 경우 1, 2, 3, 4, 5 B/V, 리튬은 0.5, 1, 1.5, 2, 2.5 B/V 짜에 분석시료를 채취하였다.

표 5.1 Scale-Up 실험시 각 컬럼별 Solenoid Valve의 단계별 작동순서 및 시간표

\* ( ): time, min.

Column		I -----	----- II -----	----- III -----	----- IV -----
Step					
1	S	1 — a — (312)	— 8 — g (312)		
	W E W R W			1) 2-7-e (110) 2) 3-7-f (42) 3) 2-7-e (60) 4) 4-7-e (40) 5) 2-7-e (60)	1) 10-13-k (140) 2) 9-13-l (50) 3) 10-13-k (122)
↓					
2	W	1) 2-5-b (110)	1) 10-11-h (140)		
	E	2) 3-5-c (42)	2) 9-11-i (50)		
	W	3) 2-5-b (60)	3) 10-11-h (122)		
	R	4) 4-5-b (40)			
	W	5) 2-5-b (60)			
	S			6 — d — (312)	— 12 — j (312)

Note) S: Sorption, W: Washing, E: Elution, R: Regeneration



흡착시 B/V 별 붕소와 리튬의 함량 분석치는 표 5.2와 같다. 붕소의 흡착시에는 10 B/V 까지 대부분의 붕소가 수지에 흡착되고 이후 흡착량이 서서히 감소되는 데 이 점이 붕소 흡착의 break point 이다. 그리고 45 B/V 정도에서 수지가 최대흡착용량의 절반쯤에 도달되는 것을 알 수 있다. 이같은 scale-up test 결과는 1, 2차년도 실험결과와 같은 경향을 보이고 있다. 리튬의 경우에도 초기에 대부분의 리튬이 수지에 흡착되는데 15 B/V 을 넘어서서 흡착량이 감소하기 시작하는 데 처음에 예상과는 달리 25 B/V에서도 장입간수중 리튬의 절반 이상이 수지에 흡착되고 있었다. 이 결과는 수지의 흡착용량이 1, 2차년도에 비해 증가되었다는 것을 나타내는 것이다. 그 이유는 1, 2차년도에서는 SnSbA 수지합성시 Sb/Sn 의 몰비를 0.58로 제조하였던 데 비하여 본 3차년도에서는 Sb/Sn 몰비를 1.75로 변화시켰던 바 수지의 흡착성능이 크게 개선되었기 때문이다.

표 5.2 Scale-Up 시험에서 흡착시 Bed Volume 별 붕소와 리튬함량

Species	Sample No.	B/V No.	Analysis(ppm)	Adsorbed B (ppm)
B	1	2	0	70
	2	5	1.9	68.1
	3	10	4.9	65.1
	4	20	14.1	55.9
	5	30	24.6	45.4
	6	40	33	37
	7	50	39.1	30.9
Li	1	1	0	15
	2	5	2.1	12.9
	3	10	2.4	12.6
	4	15	2.6	12.4
	5	20	3.1	11.9
	6	25	6.6	8.4

세출시 각 B/V 별 붕소와 리튬의 함량은 표 5.3과 같다. 세출시의 분석치도 1, 2차년도 실험결과와 거의 같은 경향을 나타내고 있다. 또, 세출액을 전량 채취하여 평균 함량을 분석한 결과 붕소는 약 400 ppm 이었고, 리튬은 45 ppm 이었다. 붕소의 경우는 1, 2차년도와 거의 같은 값이었는데, 리튬의 경우는 1, 2차년도에 평균 약 30 ppm 이었던 데 비하여 45 ppm 으로 증가된 결과를 나타냈다. 이것 또한 SnSbA 수지의 성능이 향상되어 리튬이 수지에 많이 흡착되었기 때문인 것으로 판단된다. 이상의 분석결과들로부터 scale-up 된 semi-pilot 의 가동시 생산품인 각 세출액들의 품질에는 문제가 없는 것으로 판단된다. 회수한 붕소와 리튬세출액은 1, 2차년도에 확정된 방법들에 따라 붕산과 탄산리튬 샘플 제조에 사용하였다.

본 연구에서는 semi-pilot 규모인 scale-up 장치실험을 50 회 수행하였는데, 25회 실험 후에는 수지를 새 것으로 교체하여 실험하였다. 그리고, semi-pilot 시험중에 붕소와 리튬의 전체 회수율 및 실험장치나 방법상의 문제는 없는 것으로 확인되었다.

표 5.3 Scale-Up 시험에서 세출시 Bed Volume 별 붕소와 리튬함량

Species	Sample No.	B/V No.	Analysis(ppm)
B	1	1	292.4
	2	2	1325
	3	3	455.4
	4	4	143.4
	5	5	44.2
Li	1	0.5	2.2
	2	1	135.0
	3	2.5	154.0
	4	2	44.3
	5	2.5	18.0

## 제 6 장 붕소와 리튬회수 후 간수여액의 활용

### 제 1 절 간수로부터 마그네슘의 회수

#### 1. 개요

마그네슘금속은 철강이나 알루미늄과 같은 금속들에 합금원소로서 소요량이 많은 데 마그네슘은 대단히 산화성이 강하기 때문에 금속 자체보다는  $MgCl_2$ ,  $MgO$ ,  $MgSO_4$  와 같은 마그네슘화합물로서 그 용도가 다양하다. 그 중에서도 마그네시아( $MgO$ )는 매우 중요한 내화재로서 근년 우리나라에서 철강공업의 발달과 함께 그 수요가 날로 증가되고 있는 실정이다.

마그네시아는 돌로마이트와 같은 광석을 처리하여 얻을 수 있는 데, 해수중에는 표 3.1에 나타낸 바와 같이 마그네슘이 0.12 %로 상당량 존재하고 있기 때문에 해수를 처리하여 마그네시아를 생산하는 경우도 많다. 전 세계적으로 광석과 해수로부터 마그네시아를 제조하는 비율은 약 7:3 이다. 더우기 간수중에는 마그네슘이 약 4% 가량 존재하고, 이것은 표 6.1의 분석결과와 같이 붕소와 리튬을 회수하고 난 후에도 그 양이

표 6.1 간수 및 리튬을 회수한 후 간수여액중의 Mg와 Ca의 함량

시료	성분 (%)	
	Mg	Ca
간수	3.76	0.83
B 회수후 간수	3.71	0.80
Li 회수후 간수	3.70	0.79



거의 변하지 않기 때문에 붕소와 간수를 회수하고 난 간수여액으로부터 마그네슘을 분리 회수하는 것은 해양자원의 처리 기술상 중요한 분야이다. 따라서 이 장에서는 붕소와 리튬을 회수하고 난 간수여액으로부터 마그네슘을 분리 회수하여 마그네시아 벽돌의 원료인 마그네시아 크링커(clinker)를 제조하는 방법에 대하여 문헌조사와 기초실험을 통해서 연구하였다.

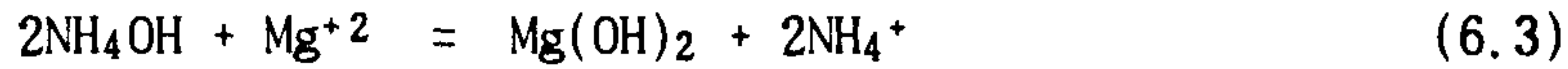
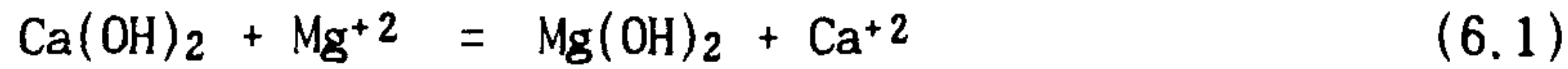
마그네슘은 해수중에서  $Mg^{+2}$  이온으로 존재하는 데, 마그네슘은 수용액 내에서 pH가 높아지면 빠른 속도로  $Mg(OH)_2$  침전을 형성한다. 해수로부터 마그네슘을 회수하는 방법은 주로 소석회( $Ca(OH)_2$ )나 암모니아를 해수에 넣어서  $Mg(OH)_2$  침전을 형성시킨 다음 침전물을 건조, 성형 및 Rotary Kiln 에서 하소하여 마그네시아 크링커를 제조하는 것이 널리 알려진 방법이다.

## 2. 실험방법

본 연구에서는 간수중 마그네슘 회수를 위한 기초실험으로서 우선 첨가제의 종류와 초기 시료의 pH 변화에 따른 마그네슘의 침전율을 조사하였다. 첨가제의 종류는  $CaO$ ,  $Ca(OH)_2$ ,  $NH_4OH$  3가지를 사용하였고, 시료의 초기 pH는 7 - 10 범위에서 4가지로 조절하여 실험하였다.

먼저 붕소와 리튬을 회수한 간수여액 시료들을 100 ml 식 비이커에 담고, 수산화나트륨 포화용액을 사용하여 이들중 3개씩을 pH 7.5, 8.1, 9.0, 9.5로 조절한다. 이 때 pH가 알칼리 쪽으로 증가할수록 시료용액 내에서  $Mg(OH)_2$ ,  $CaCO_3$  와 같은 백색 침전들이 더 많이 형성되는 것을 볼 수 있다. 다음에 3가지의 첨가제를 각각 간수중 존재하는 마그네슘의 당량보다 조금 더 많은 양으로 pH 별로 시료들에 넣는다. 각 시약의 첨가량은 간수의 밀도를 1.3으로 근사하고, 간수내에 마그네슘이 3.70% 존재하기 때문에 간수 100 ml당 Mg가 4.81 그램 함유되어 있는 것으로 전제하여 식(6.1), (6.2), (6.3)

과 같은 반응식에 따라 첨가량들을 계산하였다.



각 시약이 시료에 첨가되면 즉시 침전반응이 일어나므로 첨가시에는 stirrer 에서 시료용액들을 잘 혼합하고, 약 하루동안 방치시켜 침전물을 용액중에 정치시킨다. 침전물은 여과후 건조시켜 그 양을 조사하고, 여과액중 Mg와 Ca는 ICP를 이용하여 함량을 분석하였다.

### 3. 실험결과 및 고찰

pH 조절된 시료용액들에 각 첨가제들을 넣어 마그네슘을 침전시키고 침전물을 여과 및 건조한 후 여과액과 침전물의 양을 조사하고, 여과액중의 Mg와 Ca의 양을 분석한 결과가 표 6.2에 나타나 있다. 전반적으로 초기 pH가 높은 경우에 침전물의 양이 많고 여과액중에서 Mg와 Ca의 함량이 작아지고 있다. 이것은 초기 pH가 높을수록 간수중에서 마그네슘과 칼슘이 침전을 더 많이 형성시키는 것을 나타내 준다. 3가지 첨가제 모두 마그네슘을 잘 침전시키는데 그 중에서도 Ca(OH)<sub>2</sub>가 CaO나 NH<sub>4</sub>OH보다 침전을 더 많이 형성시키고 있다. CaO는 먼저 물과 반응하여 Ca(OH)<sub>2</sub>로 일단 형성된 다음에 마그네슘과 치환반응을 하기 때문에 Ca(OH)<sub>2</sub>보다 비효율적이라 할 수 있다. 이상의 결과들로 보아 간수중의 마그네슘은 pH가 10 이상이 되면 거의 대부분 수산화물로 침전이 되고, 또 첨가제로 Ca(OH)<sub>2</sub>를 쓰면 자연히 용액의 pH가 증가하여 거의 대부분 침전으로 석출이 된다는 것을 알 수 있다. 침전물들은 X선 회절분석법에 의하여 성분을 조사하였는데 Mg(OH)<sub>2</sub>, Ca(OH)<sub>2</sub>, CaCO<sub>3</sub> 및 NaCl 등의 혼합물로 확인되었다.

마그네슘의 %농도를 C, 시료용액의 부피를 V, 침전된 마그네슘의 양을 W<sub>Mg, ppt</sub>, 용액

의 밀도를  $d$ 로 표시하면, 표 6.2의 실험결과들로부터 마그네슘의 회수율  $R$ 은 다음 식 (6.4), (6.5) 과같이 계산할 수 있다.

$$W_{Mg, ppt} = (C_i \times V_i \times d_i) - (C_f \times V_f \times d_f) \quad (6.4)$$

$$R = \{W_{Mg, ppt} / (C_i \times V_i \times d_i)\} \times 100 \quad (6.5)$$

위 식에서 첨자  $i$ 와  $f$ 는 반응전과 반응후를 나타낸 것이고, 용액의 밀도는 모두 간수의 밀도 1.3으로 근사하였다. 이와같이 구한 리튬의 회수율을 초기 pH 값의 변화에 따라 나타내면 그림 6.1과 같다. pH값의 증가에 따라 마그네슘의 회수율이 증가하고 있으며  $Ca(OH)_2$ 의 경우는 거의 대부분의 마그네슘이 침전됨을 보여주고 있다.

표 6.2 시료의 초기 pH 와 첨가시약에 따른 간수중 Mg와 Ca의 성분 분석결과

Additive	Exp. No.	pH		Amount of		Analysis of	
		Initial	Final	Filtrate (ml)	ppt. (gr)	Mg (ppm)	Ca (ppm)
CaO	1	7.5	8.5	67.5	28.53	0.27	5.6
	2	8.1	8.8	67.5	29.53	0.13	6.0
	3	9.0	9.2	70.5	31.21	0.08	5.3
	4	9.5	11.2	64	40.32	<0.005	2.4
Ca(OH) <sub>2</sub>	1	7.5	10.7	42.5	38.56	0.01	5.7
	2	8.1	10.8	50.0	35.35	0.01	6.1
	3	9.0	10.8	48.5	36.98	0.01	5.7
	4	9.5	11.3	61.0	39.80	<0.005	2.6
NH <sub>4</sub> OH	1	7.5	8.5	136	11.22	0.12	0.45
	2	8.1	8.8	140	12.25	0.10	0.43
	3	9.0	9.2	143	12.64	0.07	0.43
	4	9.5	11.2	147	6.55	0.01	0.39



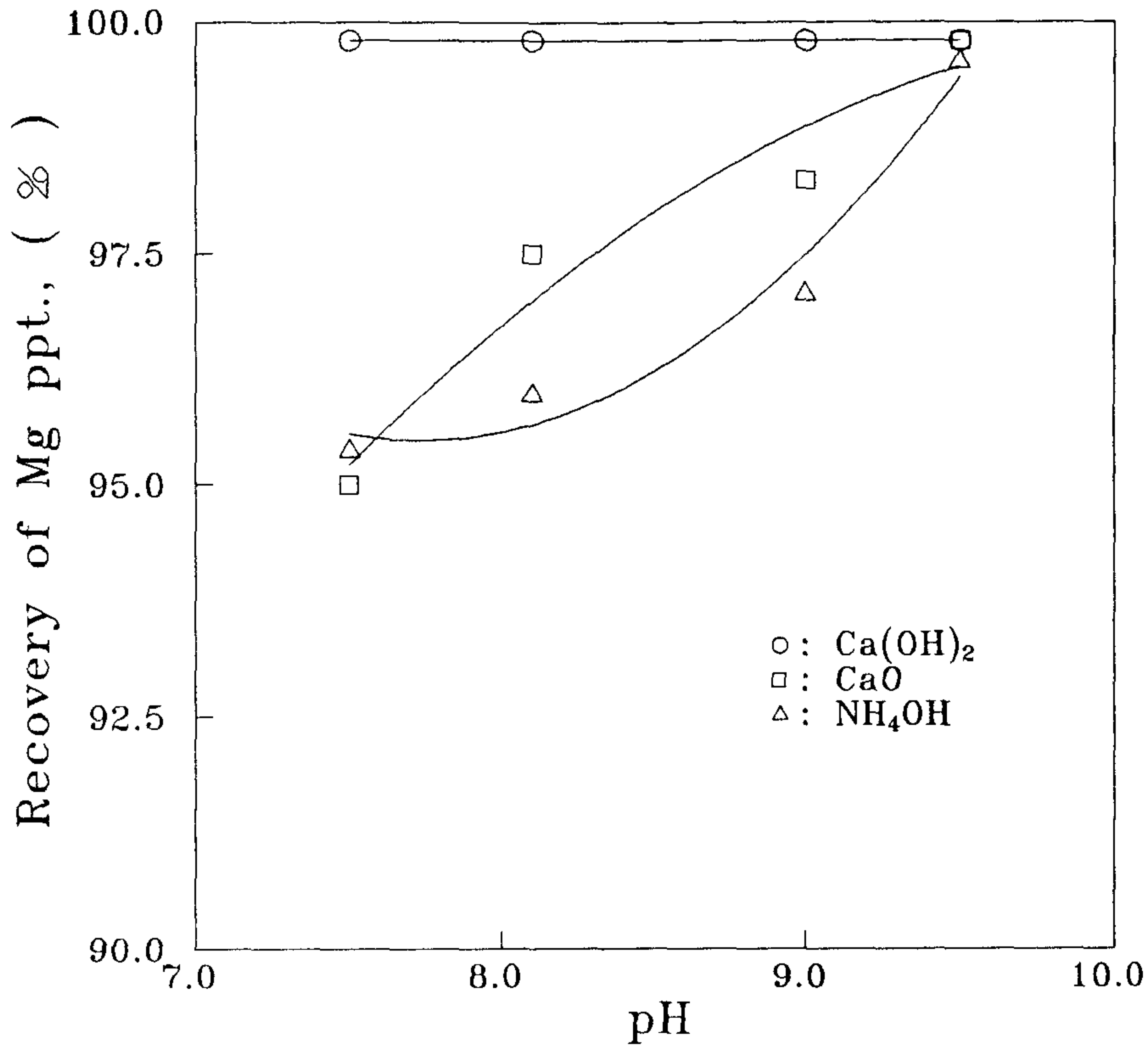


Figure 6.1 Recovery Rate of Mg Precipitate with the Variation of Initial pH and Additives.

또, (6.4)식과 같이 구한 침전물중의 마그네슘 양을 아래 (6.6)식과 같이  $Mg(OH)_2$  양으로 환산하고, 이 값으로부터 침전물중의  $Mg(OH)_2$  의 순도  $P_{Mg(OH)_2}$ 를 아래 (6.7)식과 같이 구하였다. (6.6)식에서 M은 분자량을 나타낸다.

$$W_{Mg(OH)_2, ppt} = W_{Mg, ppt} \times (M_{Mg} / M_{Mg(OH)_2}) \quad (6.6)$$

$$P_{Mg(OH)_2} = [(W_{Mg(OH)_2} / W_{total, ppt}) \times 100] \quad (6.7)$$

이와같이 계산으로구한 침전물들 중의 마그네슘의 비율은 표 6.2의 시료번호 순대로 CaO의 경우 38.4, 38.1, 36.4, 28.6이었고,  $Ca(OH)_2$ 의 경우에는 30, 32.6, 31.2, 28.9였으며,  $NH_4OH$ 는 98.1, 90.4, 88.6의 값을 나타내었다(4번은 실험상 오류로 무시하였음). 이와같이 pH가 증가함에 따라 침전물중의 마그네슘 침전물의 순도가 떨어지는 이유는 CaO나  $Ca(OH)_2$ 의 경우에는 용액내에서 Ca가 용액내  $CO_3^{2-}$  및  $HCO_3^-$  이온과 다음

(6.8), (6.9)식과 같이 반응하여 탄산칼슘 침전을 형성하거나, 미반응된 여분의  $\text{Ca(OH)}_2$ 가 침전에 혼합되어 있기 때문에 침전물의 양이 많아졌으므로 상대적으로  $\text{Mg(OH)}_2$  성분의 순도가 떨어졌던 것이며, 첨가제에 의하여 용액내 pH가 증가하므로 (6.10)식과 같은 용액내 lime의 평형이 깨어져서  $\text{OH}^-$  이온을 감소시키기 위해  $\text{Ca(OH)}_2$ 가 침전되기 때문이다.  $\text{NH}_4\text{OH}$ 의 경우는 Ca 첨가량이 없기 때문에 침전물중  $\text{Mg(OH)}_2$ 의 순도가 비교적 높다.



그러므로 해수, 또는 간수로부터 마그네슘을 회수할 경우에는 탄산칼슘이나 수산화칼슘이 마그네슘 침전에 섞이지 않도록 하는 것이 매우 중요한 일이다.  $\text{Ca(OH)}_2$ 를 사용하여 마그네슘을 회수하는 경우에 Ca 침전을 방지하기 위해서는 일차적으로 해수중에서  $\text{HCO}_3^-$  이온을 1, 20 ppm 수준으로 제거해서 탄산칼슘 형성을 막아주어야 한다. 일반적으로 수용액중의  $\text{HCO}_3^-$  이온은 산법과 알칼리법 두가지 방법으로 제거할 수 있다. 산처리법은 용액의 pH를 4이하로 낮춰서  $\text{HCO}_3^-$  이온이 다음 (6.11)식과 같이 해리하여 탄산가스를 발생시킴으로써 탄산이온을 제거하는 것이다.

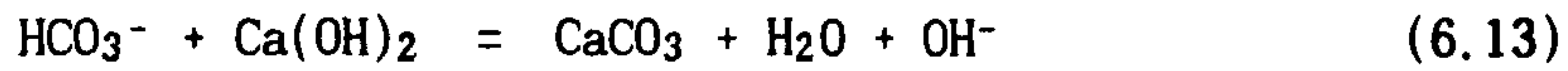


알칼리처리법은 용액의 pH를 10 이상으로 높여서  $\text{HCO}_3^-$  이온이 (6.12)식과 같이 해리되고, 해리된  $\text{CO}_3^{-2}$  이온이 칼슘이온과 (6.8)식과 같이 반응하여 탄산칼슘 침전을 제거하는 방법으로 대규모 해수 처리시설에서는 대부분 알칼리법을 채택하고 있다<sup>37)</sup>.



해수로부터 마그네시아를 제조하는 생산공장에서는 알칼리처리법에 의한 탄산이온 제거공정을 Hydro -Treatment(H.T.) 공정이라고 하는 데, 펌프를 사용하여 해수를 탱

크로 끌어올리고 탱크 중간에서 위로 차오르고 있는 해수에 Lime Milk라고 하는  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  용액을 전방향으로 분사시켜서 해수중의 탄산이온이 lime액과 (6.10), (6.12), (6.8)식과 같이 탄산칼슘을 형성하는 반응을 함으로써 탄산이온을 제거하는 방법을 사용한다. 전체반응식은 (6.13)식과 같이 표시된다.



물론 이 과정에서 마그네슘도 lime액과 반응하여  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  를 형성하며 약 10% 정도의 손실이 생긴다. 그리고, H.T. 탱크내에는  $\text{CaCO}_3$ 와  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 가 혼합된 침전물층이 두 겹이 형성되는 데, 해수가 밑에서 위로 침전물층을 통과하면서 탄산이온들이 제거되는 것이다. Lime Blanket이라고 불리는 이 침전물층은  $\text{CaCO}_3$ 와  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 가 약 6:4 정도로 혼합되어 있으며, 이 층의 두께를 어떻게 조절하느냐 하는 것이 생산공장의 중요한 Know-How이다. Hydro-Treater는 일종의 액체유동층반응기라고 할 수 있는 것으로 H.T. 에서 overflow된 해수는 duct를 통해서  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  침전탱크로 보내진다.

침전조에서는 탄산이온이 제거된 해수에 lime액을 가하여  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  침전을 형성시키고 침전물을 가라 앉히는 데, 대개 pH가 10.4 - 10.7 범위가 유지되도록  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  첨가량을 조절한다. 또, 반응시 침전형성속도를 빠르게 하기 위하여 seed제로  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  미세분말을 용액내에 소량 가하기도 한다.

그리고 마그네슘 침전물중 미반응된  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 는 탄산이온이 제거된 해수를 사용하여 침전물을 세척하면 해수중 마그네슘이온과 치환반응하여 마그네슘침전물이 형성된다. 또, 공업용수로 침전물을 재세척하면 그때까지 소량 잔류하고 있을 수 있는  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 가 물에 용해되어 제거가 된다. 세척된 마그네슘침전물은 진공여과를 거쳐 kiln에서 건조 및 하소한 다음 성형후에 소결용 kiln에서 마그네시아 크링커로 제조가 된다.

해수로부터 마그네시아를 제조하는 대부분의 공장들은 석회석을  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 액의 원료로 사용하는 데, 석회석 정광을 하소한 후 Slaker라는 장비에서 물과 반응시켜 Milk lime



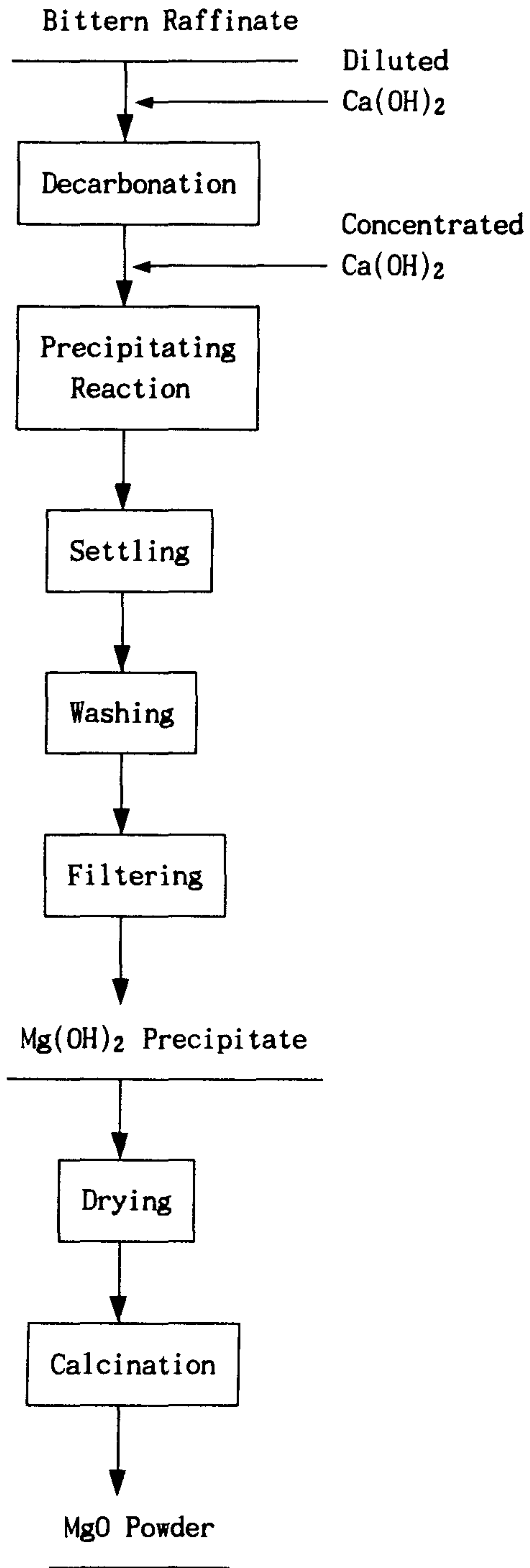


그림 6.2 간수여액으로부터 마그네슘을 회수하기 위한 공정개요도

을 제조한다. 국내에서는 삼화화성주식회사에서 영일만 해수로부터 마그네시아 크링커와 불릭을 생산하고 있는 데, 이 공장에서도 석회석을 처리하여 lime액을 제조하고 있다.

본 연구에서는 문헌조사를 통해서 해수중 마그네슘을 회수하는 방법들을 검토하고, 또 붕소와 리튬을 회수하고 난 간수중의 마그네슘을 회수하기 위한 기초연구를 수행하였는데, 기초실험결과와 해수로부터 마그네시아를 회수하는 방법들을 토대로 간수여액중의 마그네슘 회수방법을 요약하면 그림 6.2와 같다. 여기서 한가지 특기할 점은 해수로부터 마그네시아를 제조할 경우에는 붕소의 제거가 중요한 문제로 대두된다는 점이다<sup>38)</sup>. 해수중에 borate 이온으로 존재하고 있는 붕소가 용액의 pH가 증가함에 따라  $Mg(OH)_2$  침전물에 흡착되어 마그네시아의 순도와 내열성을 떨어뜨리게 되므로 품질 좋은 마그네시아 제조를 위해서는 해수중 붕소의 제거가 필요한 것이다. 따라서 해수로부터 붕소를 회수하기 위한 본 연구는 해수로부터 마그네시아를 제조시 전처리단계 공정에서도 연구결과를 활용할 수 있다고 생각된다.

## 제 2 절 간수로부터 브롬의 회수

브롬(Br)은 소독제, 소화제의 첨가물, 향 및 공업용용매의 첨가제 등으로 사용되는데 석유중의 납 제거용 용매인 에틸렌디브로마이드( $BrHC=CHBr$ )를 제조하는 데 가장 많이 사용되고 있다. 해수중에는 브롬이 300 ppm 정도까지 존재하는 데 소금제조시에 소량 공침되기는 하지만 대부분은 여액중에 남아 있고, 간수중에는 약 1% 존재하고 있다. 해수로부터 브롬을 생산하는 공정은 미국 Dow Chemical Co. 및 Dupont Co.에서 개발하여 상업화 생산을 하고 있는 데, 국내에서는 최근에 한주소금주식회사에서 소금을 제조하고 난 간수로부터 염화법에 의하여 브롬을 회수하기 시작하고 있다.

해수로부터 브롬을 회수하기 위해서는 먼저 해수저장탱크중으로 염소가스를 공급하여 해수중에 이온형태로 존재하는  $\text{Br}^-$ 을  $\text{Br}_2$  형태로 산화시켜야 한다. 이 공정의 반응식은 다음식 (6.14), (6.15), (6.16)와 같이 간단하지만 그 반응기구는 매우 복잡하여 아직도 연구의 대상이 되고 있다. 이 반응들 중에서 (6.15)반응이 반응속도를 결정해주는 율속단계로 알려져 있다.



그런데, 초기용액의 pH가 7 이상이 되면 이와같은 유리된 브롬이 용액중에 생성되지 않으므로 해수를 저장탱크에서 chlorination 전에 먼저 acidification을 해주어야 한다. 대개 pH 3.5 이하에서는 대부분의 이온이 chlorination에 의해 산화가 되는 것으로 알려져 있다.

다음에는 붕소가 산화된 해수를 packed bed column에 위에서 밑으로 흘려주고 공기를 해수의 흐름과 역방향으로 흘려주면 이온상태에서 유리된 브롬분자들이 공기중으로 흡수되게 된다. 이로써 브롬이 해수로부터 분리가 되는 것이다. 이 packed bed column이 브롬회수에 있어서는 가장 중요한 장치이다. 반응기내 충전물로는 주로 glass Raschig Ring 을 사용한다. 이 공정에서는 해수중에서 브롬의 증기압이 비교적 낮기 때문에 공기가 상당히 많이 소요된다.

브롬을 함유한 공기로부터 브롬을 회수하기 위해서는 두단계의 브롬 흡수공정을 거친다. Packed Bed Column에서 브롬을 함유한 공기를 탄산나트륨용액과 같은 알칼리 용액과 count-current 형태로 흘려주면 식 (6.17)의 반응에 의해 공기중의 브롬이 용액내로 흡수된다.

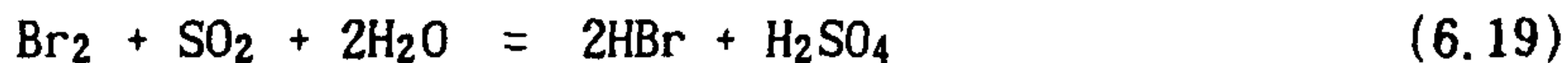




다음에는 브롬이 흡수된 용액을 황산등으로 다시 acidification시키고 steam을 이용하여 가열시키면 식 (6.18)과 같은 반응에 의하여 브롬이 유리된 형태로 얻어지고, 이것을 상분리하면 순수한 브롬이 회수된다.



또, 위 (6.18)의 반응기에 아황산가스를 공급하면 다음 식 (6.19)와 같이 HBr이 생성되고, 회수된 브롬을 ethylene과 반응시키면 ethylene dioxide가 얻어진다.



이상의 브롬 회수공정들을 요약하여 나타내면 그림 6.3과 같다.

이 외에 해수중 브롬 회수방법으로 Steaming-Out Process가 있는데, 이 공정의 주요 원리는 해수중의 브롬을 분자상태로 만들어 준 다음 packed bed column 에서 공기 대신에 스팀을 흘려주어 브롬을 해수로부터 분리하고, 붕소가 함유된 스팀을 응축한 후 상분리하여 순수한 브롬용액을 회수하는 것이다. 이 방법은 그림 6.3의 방법보다 나중에 개발되었는데, 스팀 제조비용이 소요되지만 공정수가 많이 줄어든다.

이상과 같이 해수중에서 브롬을 회수하는 방법들을 검토하였는데, 간수에서 브롬을 회수하는 방법도 이와 거의 동일하다고 할 수 있다. 더우기 간수중에는 해수에 비해 브롬이 약 300배 정도 농축이 되어 있기 때문에 간수로부터 브롬을 분리 회수하는 것은 경제성 면에서도 타당성이 있는 것으로 생각된다. 따라서 이에 대해서도 지속적인 연구가 있어야 할 것이다.

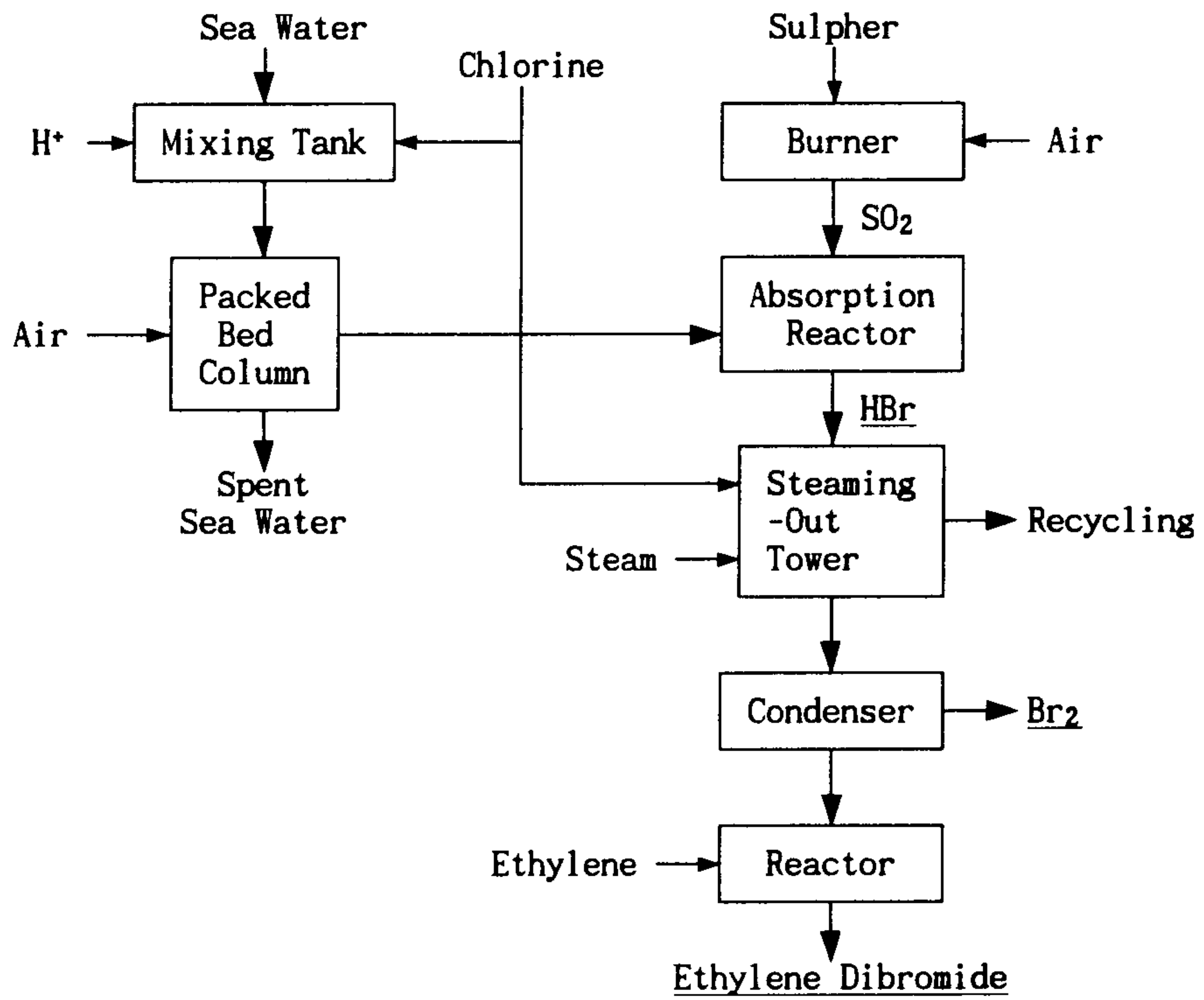


그림 6.3 해수로부터 브롬 회수를 위한 공정 개요도

## 제 7 장 종합검토

본 연구는 해수중의 리튬과 붕소를 회수하기 위하여 프랑스 MDP(Mines de Potasse d'Alsace)사와 공동으로 1988년부터 1991년까지 3년에 걸쳐 수행되었다. 공동연구는 먼저 상호간 자료교환으로 시작되어 해수로부터 리튬과 붕소를 분리 회수하기 위한 방법들을 먼저 논의하였는데, 이온교환수지법을 이용하는 것이 가장 유리한 방법으로 일차적으로 선정하고 그 외에 용매추출법과 알루미늄염에 의한 공침법에 의한 연구를 병행해서 이온교환법에 의한 연구결과와 비교분석하였다. 연구수행은 관련자료와 기술정보를 교환하고 각자의 계획에 따라 수행한 다음 연구결과를 상호 교환하여 검토 및 다음단계 연구를 위한 보완작업을 하는 순으로 진행하였다.

상호 기술자료 및 연구결과의 교환으로 우리 측에서는 붕소회수용 수지의 선정에 있어서 많은 노력을 줄일 수 있었으며, MDP에서는 리튬회수용 수지에 관하여 우리로부터 도움을 받았다. 그리고 이온교환법을 다른 방법들과 비교해 본 결과 양측 모두 붕소와 리튬흡착용량이 큰 새로운 수지가 발표되지 않는 한 이온교환법이 유리한 것으로 결론지었다. 연구결과는 서로 유사한 결과를 얻었다. 그리고, 우리측에서는 3차년도에 Semi-Pilot 실험과 간수로부터 마그네슘을 회수하기 위한 기초연구를 수행함으로써 본 연구결과를 기업화 할 경우에 대한 기초자료를 제시하고 간수의 보다 효율적인 이용방안을 제시하였다.

연구초기의 연구계획과 연구종료 단계에서의 연구성과를 비교해 보면 전체적으로 보아 1, 2차년도에는 초기 연구계획대로 수행이 잘 되었는데, 3차년도에서는 붕소의 경우는 계획대로 수행이 된 반면에, 리튬의 경우는 초기 연구계획했던 회수한 리튬화합물로부터 금속리튬 제조연구 대신에 Semi-Pilot 실험으로 연구방향을 바꿨다. 그 이유는 금속리튬은 염화리튬을 용융염전해하여 제조하는데, 간수중에 함유된 리튬의 양이



15 ppm 으로 워낙 적기 때문에 실험실 규모의 간수중 리튬회수로는 용융염전해시 소요 되는 양을 충당할 수 없었던 점과, 일사량이 풍부하지 않은 우리나라에서는 간수중 리튬회수에 필요한 에너지를 인위적으로 조달해야 되기 때문에 아직까지는 경제성이 없는 것으로 판단되었기 때문이다. 그리고, 아직까지는 국내에서 해수로부터 유용성분들을 일괄적으로 회수하는 공장이 없지만 지하자원의 고갈과 해양자원의 활용이라는 점에서 언젠가는 국내에도 해수로부터 소금은 물론 붕소, 리튬, 마그네슘 및 브롬과 같은 유용성분들을 일괄되게 분리 회수하는 공장이 출현할 것을 기대하면서 기업화 시에 기초자료로 사용될 수 있는 Semi-Pilot 실험으로 방향전환하여 연구를 수행하였던 것이다.

본 연구에서 특기할 만한 점으로는 현재까지 해수로부터 유용성분들을 회수하는 연구가 성분별, 회수방법별로 단편적으로 수행된 보고는 많이 있었지만, 각 회수방법들을 회수하고자 하는 성분들에 대하여 모두 적용하여 연구결과를 발표한 보고는 별로 없었던 점에 비추어 본 연구는 대상성분들에 대하여 각 회수방법들을 모두 적용하여 그 결과를 비교 검토한 비교적 체계적인 연구라 할 수 있다.

각 연차별로 연구성과를 보면, 1차년도에는 해수중의 붕소와 리튬을 회수하는 최적의 방법을 선정하였던 것이고, 2차년도에는 이온교환법에 의하여 간수로부터 붕소와 리튬 화합물 제조까지의 연속공정을 확립하고 확립된 방법에 의하여 붕산과 탄산리튬 샘플을 제조하였던 점이며, 3차년도 연구에서는 semi-pilot 규모의 이온교환 연속컬럼장치를 설계, 제작 및 시험하여 기업화규모로 scale-up 됐을 경우에 대한 기초자료를 얻을 수 있었던 점과 간수로부터 붕소에서 브롬까지 유용성분들을 일괄되게 회수할 수 있는 방법을 제시한 것을 주요 연구성과로 들 수 있다.

해수로부터 붕소와 리튬을 생산하는 데 있어서 문제점으로는 아직까지는 경제성이 없다는 점인 데, 이것은 회수한 제품에 대한 공정상의 제조원가 비교측면 뿐만 아니

라, 국내에서 다량의 간수가 생산되지 못하고 있기 때문이기도 하다. 국내에서는 한주 소금주식회사에서 비교적 다량의 간수가 생산되는 데 이 양이 일일 120톤으로 연간 약 4만톤 인데 그중 함유된 리튬양이 15 ppm 이기 때문에 이를 전량 회수한다고 해도 그 양이 연간 1톤에도 미치지 못하고 이것은 세계의 리튬생산량이 연간 10,000톤 이라는 점에 비추어 경쟁력이 없다고 판단되는 것이다. 그러나, 붕소의 경우에는 해수로부터 고순도 마그네시아 제조시에는 붕소의 제거가 필수적이므로 마그네시아 제조시에 본 연구결과를 이용하면 고순도 마그네시아의 제조는 물론 부산물로 붕산을 얻을 수 있다는 잇점이 있으므로 경제성 면에서도 충분히 고려의 대상이 된다고 생각된다.

그리고, 본 연구에 있어서 미진했던 점으로는 회수한 붕산과 탄산리튬의 고순도화를 위한 정제연구가 이루어지지 못한 것과, 이온교환컬럼에서 수지에 흡착 또는 세출되는 성분들의 시간과 컬럼내 위치에 따른 농도분포에 대한 모델링이 시도는 되었지만 완료 되지 못했던 점을 들 수 있는 데 이것은 이론적인 연구분야로서 향후에도 지속적인 연구를 할 계획이다.

## 제 8 장 결 론

해수로부터 리튬과 붕소를 분리 회수하고자 간수를 원시료로 사용하여 3년에 걸쳐 연구수행한 결과 다음과 같은 결론들을 얻을 수 있었다.

1. 간수중의 붕소와 리튬을 분리 회수하는 방법으로는 이온교환법이 용매추출법이나 공침법보다 더 효과적이었으며, 본 연구를 통하여 간수로부터 이들 원소의 화합물인 붕산과 탄산리튬 분말을 얻기까지 일련의 공정을 확립하였다.
2. 사용 이온교환수지로는 붕소의 경우 상용 Amberlite IRA-743 수지, 리튬의 경우는 Antimony와 Tin의 몰비가 1.75인 합성 무기흡착수지 SnSbA가 효율적이다.
3. 이온교환법을 이용하여 간수로부터 붕소를 붕산의 형태로 회수하고, 붕소회수 후의 간수여액으로부터 리튬을 탄산리튬의 형태로 회수하였는데, 간수 1 리터당 약 40 미리그램의 붕산과 8 미리그램의 탄산리튬을 회수할 수 있다.
4. 1, 2차년도 연구의 토대로 3차년도에 붕소는 4배, 리튬은 7.4배로 실험장치를 scale-up시켜서 붕소와 리튬을 동시에 회수하는 이온교환 연속컬럼장치를 semi-pilot 규모로 설치 운용한 결과 batch 컬럼에서의 실험결과가 재현성 있음을 확인할 수 있었고, 이는 기업화 적용시에 기초자료로 활용될 수 있다.
5. 붕소와 리튬을 회수후 간수여액중의 마그네슘 함량은 거의 변하지 않음이 확인되었으므로 간수여액을 마그네슘 회수에 재활용하고 마그네슘 회수후에는 간수여액의 pH를 재조정하여 브롬을 회수하는 일련의 공정을 확립할 수 있었다.
6. 리튬의 경우는 원래 간수중에 존재하는 양이 미량이므로 간수로부터 회수되는 리튬의 양이 워낙 작을 뿐만 아니라, 그나마 국내에서 생산되는 간수량이 작기 때문에 아직까지는 본연구를 국내에서 기업화시키는 것이 경제성은 없다고 판단된다. 그러나 붕소의 경우는 해수로부터 고순도의 마그네시아 크링커를 제조시에 전처리 단계로서 붕



소의 제거가 필요하므로 본 연구결과를 마그네시아 제조공장에서 활용하면 고순도제품 생산은 물론 부산물로 붕산을 회수할 수 있는 잇점이 있으므로 경제성 면에서도 충분히 가치가 있다고 판단된다.

## References

1. Steinberg, M. and Dang, V.D., "Preliminary Design and Analysis of a Process for the Extraction of Lithium from Seawater", *Lithium Resources and Requirements by the Year 2000*, pp. 79-88.
2. 加藤俊作, 藤井綾子, 宮井良孝, 坂根幸治, 尾方昇, "海水中の微量有用成分の分析", *日本海水學會誌*, 1983, Vol. 36, No. 5, pp. 310-23.
3. Grothe, H., Savelsberg, W.Z., *Analyst Chem.*, 1937, Vol. 110, pp. 81.
4. Dobbins, J.T. and Sanders, J.P., *J. Am. Chem.Soc.*, 1932, Vol. 54, p. 178
5. Goodenough, R.D. and Stenga, V.A., "Recovery of Lithium from Aluminate Complex", 1961, U.S. Patent No. 2,980,497
6. Neipert, M.P. and Bon, C.K., "Method of Lithium Recovery", 1967, U.S. Patent No. 3,306,700.
7. Pelly, I., "Recovery of Lithium from Dead Sea Brines", *J. Appl. Chem. Biotechnol*, 1978, Vol. 28, pp. 469-74.
8. Grimshaw, R.W. and Hartland, C.E., "Ion Exchange: Introduction to Theory and Practice", *The Chemical Society*, 1975, Chapter 3.
9. Nernst, W., *Z. Physik. Chem.*, 1981, Vol. 8, p.110.
10. Everest, D.A. and Popiel, W.J., "Ion Exchange Studies of Solution of Borates", *J. Chem. Soc., London*, 1956, pp. 3183-9.
11. Kunin, R. and Preuss A., "Characterization of a Boron Specific Ion Exchange Resin", *I & EC Product Res. and Dev.*, 1964, Vol. 3, pp.304-6.
12. Mehlretter, C.L., Weakley, F.B. and Wilham, C.A., "Boron Selective Ion Exchange Resins Containing d-Glucity Amino Radicals", *I & EC Product Res. and Dev.*, 1967, Vol. 6, pp.145-7.
13. Rohm & Hass Co., "Technical Bulletin, Amberlite IRA-743", December, 1980.

14. Steinberg, M. and Dang, V.D., "Preliminary Design and Analysis of a Process for the Extraction of Lithium from Seawater", Geological Survey Prof. paper, 1967, Vol. 1005, pp. 79-88.
15. Abe, M. and Chitrakar, R., "Synthetic Inorganic Ion Exchange Materials XLV, Recovery of Lithium from Seawater Cation Exchange", Hydrometallurgy, 1987, Vol. 19, pp. 117-28.
16. Abe, M., Chitrakar R. and Hayashi, K., "Selective Separation of Lithium from Seawater and Hydrothermal Water by Titanium(IV) or Tin(IV) Antimonate Cation Exchanger", Chem. Sep. Dev. Sel. Prep. In. Conf.
17. Koyanaka, Y. and Tasuda, Y., "Concentration of Lithium in Seawater by Ion Retardion Resin", 1977, Vol. 18, pp. 523-6.
18. Uesugi, K. and Murakami, T., "Spectrophotometric Determination of Lithium in Seawater using Thorin", Japan Anal. 2966, Vol. 15, pp. 483-7.
19. Ooi, K., Miyai, Y. and Katoh, S., "Recovery of Lithium from Seawater by Manganese Oxide Adsorbent", Separation Sci. and Tech., 1986, Vol.15, p.483.
20. Schultze, L.E. and Baner, I.J., "Sorption of Lithium from Geothermal Brine by Pelletized Mixed Al-Li Hydrous Oxides", BuMines OFR 94-85, 1985, p. 15.
21. 金鐘和, 博士學位論文, 日本 大阪大學, 1990, 4.
22. Dyrssen, D., Uppstrom, L. and Zagen, M., "A Study of Extraction of Boric Acid with 2,2-diethylpropanediol-1,3 and 2-ethylhexanediol-1,3 in Chloroform", Analytica Chemica Acta, 1969, Vol. 46, pp. 55-61.
23. Egneus, B. and Uppstrom, L., "Extraction of Boric Acid with Aliphatic 1,3-Diols and other Chelating Agents", Analytica Chemica Acta, 1973, Vol. 66, pp. 211-29.
24. Vlacil, F. and Drabal, K., "Extraction of Boron as Its Complex with 2,3-Naphthalenediol", Collection Czechoslov. Chem. Commun, 1976, Vol. 41, p. 1169.



25. Grinstead, R.R. and Creek, W., "Selective Extration of Boron from Aqueous Solutions", U.S. Patent No. 3,424,563, Jan., 1969
26. Schiappa, C.A. Place, J. et al., "Extraction of Boron from Brines Having a pH of Less then about 1.7 Using b-Aliphatic Diols", U.S. Patent No. 3493349, Feb., 1970.
27. Garrett, D.E. Weck, F.J. et al., " Boron Extrctants", U.S. Patent No. 3,111,383, Nov., 1963.
28. Gabra, G.G. and Torma, A.E., " Lithium Chloride Extration by n-Butanol", Hydrometallurgy, 1978, Vol. 3, pp. 23-33.
29. Seeley, F.G. and Baldwin, W.H., "Extraction of Lithium from Neutral Salt Solutions with Fluorinated b-Diketones", J. Inorg. Nucl. Chem., 1976, Vol. 38, pp. 1049-52.
30. Dang, V.D. and Steinberg, M., "Preliminary Design and Analysis of Recovery of Lithium from Brine with the Use of a Selective Extractant", Energy, Vol.3 , pp. 325-26.
31. Rohm & Hass Co., "Amberlite Ion Exchange Resins Laboratory Guide".
32. Dow Chemical Co., "A Laboratory Manual on Ion Exchange", 1971.
33. 한국동력자원연구소, 보고서 "해수로부터 리튬과 붕소의 회수(I)", 1990
34. 한국동력자원연구소, 보고서 "해수로부터 리튬과 붕소의 회수(II)", 1990
35. Goodenough, R.D., "Recovery of Lithium", 1960, U.S. Patent No. 2,964.381
36. Kaplan, D., "Process for the Extraction of Lithium from Dead Sea Solutions", Israel J. Chem., 1963, Vol. 1, pp.115-120.
37. Gilpin, W.C. and Heasman, N., "Recovery of Magnesium Compounds from Sea Water", Chemistry & Industry, 1977, Vol. 16, pp. 567-572
38. Robinson, H.A., Friedrich R.E. and Spencer, R.S., "Magnesium Hydroxide from Sea Water", 1946, U.S. Patent No. 2,405,055

## 부 록

(한·불 공동연구개발에 관한 참고자료  
- 프랑스 MDPA사 3차년도 연구결과)

여 백





MDPA  
INGENIERIE



ING/1194-90/ITRP

August 16, 1990

EXTRACTION OF BORON FROM BRINES



ING/1194-90/ITRP

August 16, 1990

EXTRACTION OF BORON FROM BRINES

We have resumed hereafter our report concerning the extraction of boron from brines.

This report deals with the preparation of 10 organic chelating agents : 2-chloro-4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-6-methylphenol, 2-chloro-4-nonyl-6-methylphenol, 2-chloro-4-nonyl-6-(1-hydroxyethyl)phenol, 2-chloro-4-tert-butyl-6-methylphenol, 2-chloro-4-phenyl-6-methylphenol, 2,4-dichloro-6-methylphenol, 3,5-dichloro-6-methylphenol, 3-methyl-6-methylphenol, 2,5-dimethyl-6-methylphenol and 1-methyl-2-naphthol.

These chelating agents were engaged in boron-extraction tests and led only to weak results ; it was necessary to strongly increase the stoichiometry in order to get better results.

Optimization of the use of purchased chelating agents, in particular 2-ethyl-1,3-hexanediol, led to cheering results : up to 94 % extraction ratio.

In the same manner, the use of ion-exchanging resin AMBERLITE IRA-743 could be elaborated and boron-concentrations approaching 2 g/l could be reached.

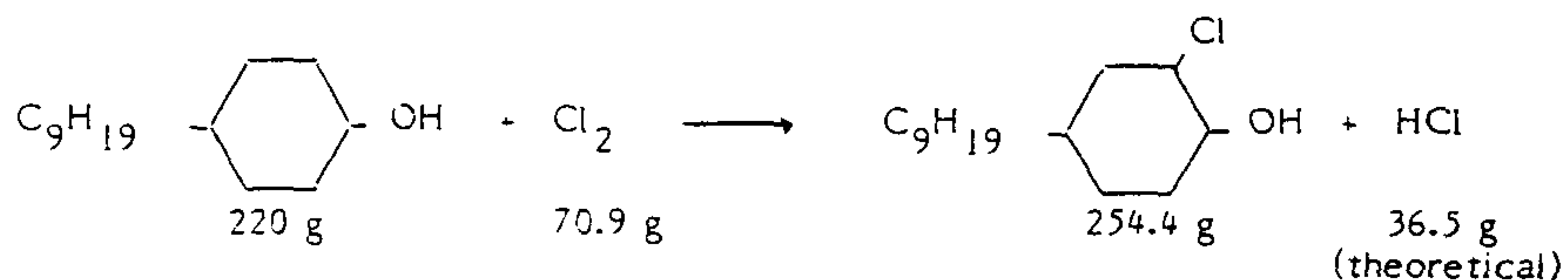
Finally a method using distillation of trimethylborate ester has been tested and a continuous operating procedure seems to satisfy the requirements of boron extraction.

Zu/MC



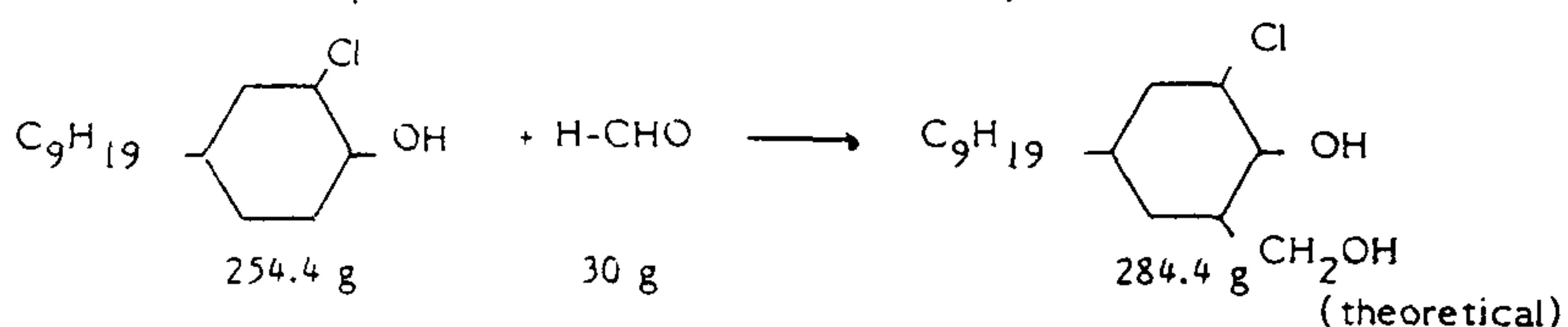


### 1.2. Preparation of 2-chloro-4-nonyl-6-methylolphenol



The stoichiometric amounts of reagents are entered into reaction in presence of 300 g chloroform, of which 450 g contain the needed chlorine. The whole reaction time is 3 hours, at a temperature of 0 °C. After distillation of the solvent, there remains 267 g of a dark brownish sticky oil.

The so obtained product is reacted with formaldehyd :



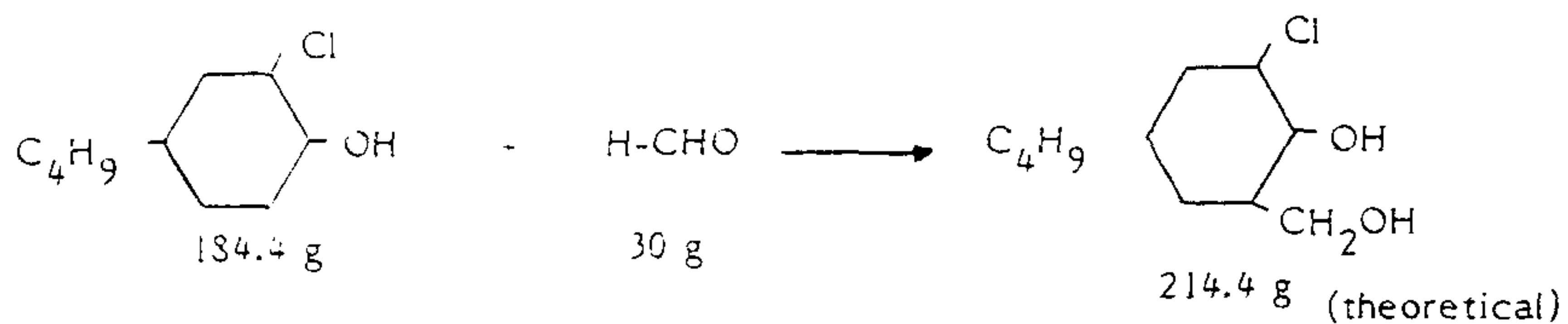
The reaction is catalyzed by 37 g caustic soda dissolved in 440 g water. After three hours at 80 °C, the obtained product is washed and 270 g of a brown sticky solid are obtained.

### 1.3. Preparation of 2-chloro-4-nonyl-6-(1-hydroxyethyl)phenol

The preparation of the chlorononylphenol is the same as in the methylol-product synthesis described in the previous paragraph.

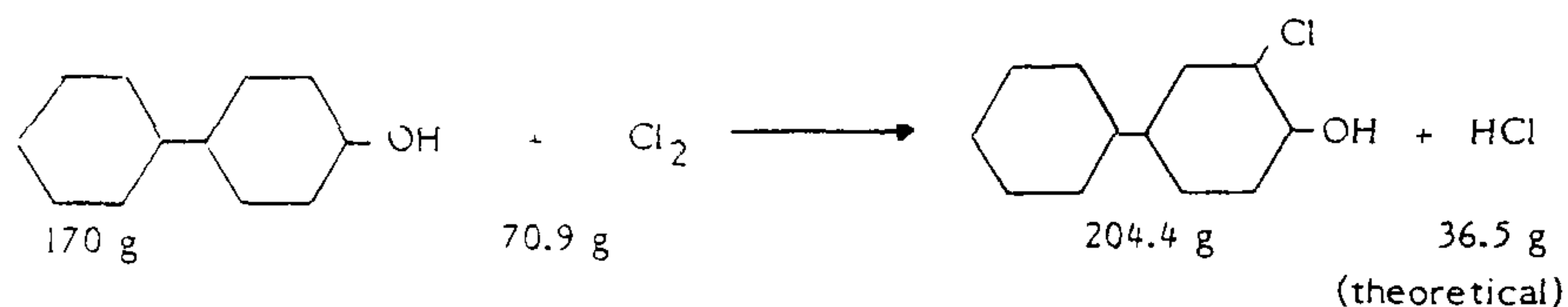


This chloro-tertiobutylphenol is engaged into reaction with formaldehyd :



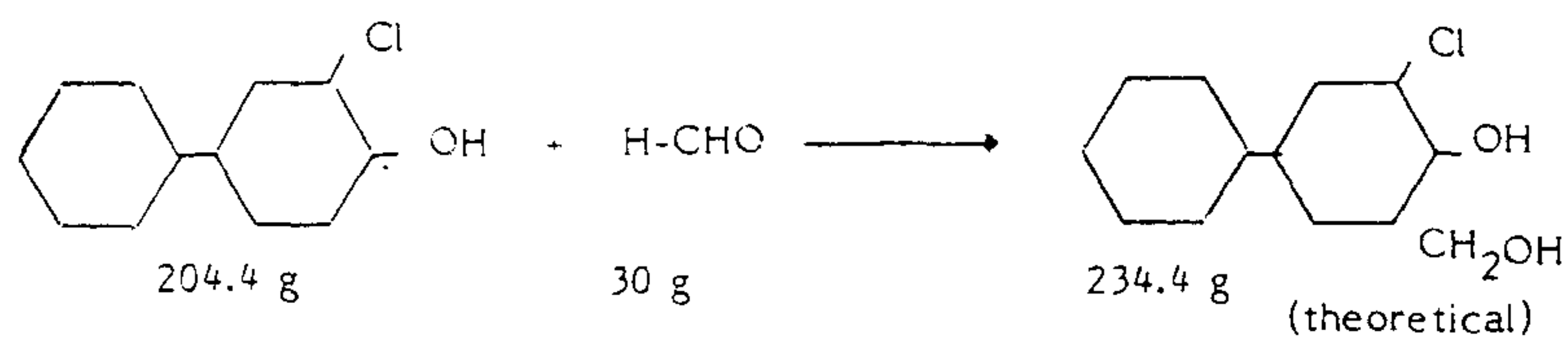
After 3 hours reaction at 65 °C, the product is washed three times with 2 l water, and once more with 700 cm<sup>3</sup> benzene. 80.8 g of white powder are so obtained.

1.5. Preparation of 2-chloro-4-phenyl-6-methylphenol



The phenylphenol is insoluble in all the tested solvents suitable for a chlorination reaction ; so the raw material is engaged as a fine suspension in the chloroform (1,100 g, from which 500 g bring the necessary chlorine). After 2.5 hours of reaction at 0 °C, the solvent is distilled and 229 g of a brownish solid are obtained.

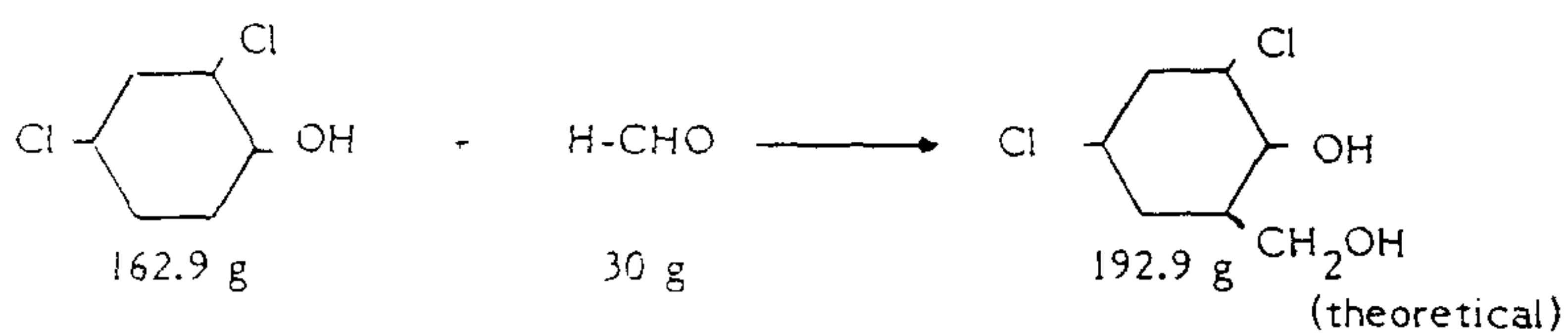
Then the chloro-phenylphenol is reacted with formaldehyd :



./.

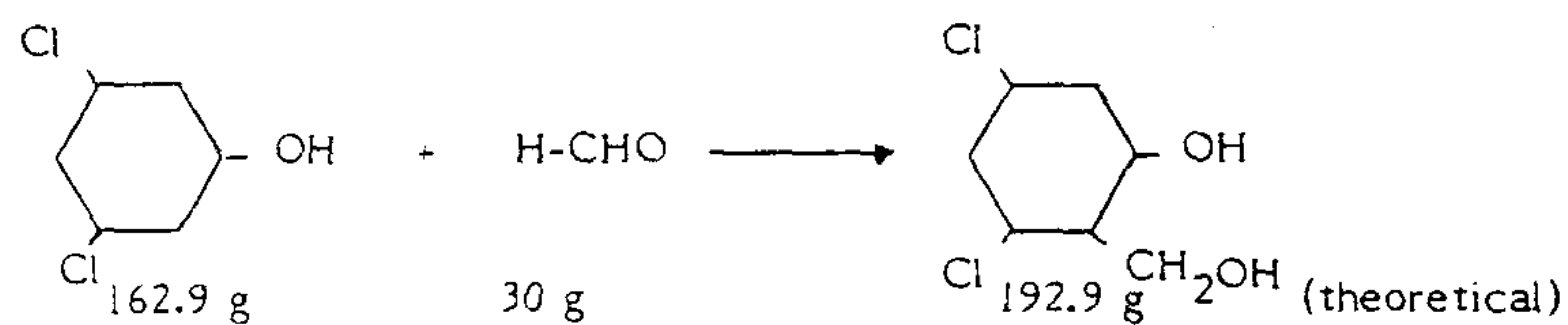
Engaged with 120 g formaldehyd and 40 g caustic soda in 2,600 g water, in presence of 90 g borax and 200 g methylalcohol, the mixture is kept 72 hours at 22 °C followed by 3 hours at 80 °C. After neutralization by dilute sulfuric acid, 180 g of a grey-green sticky oil are obtained.

1.6. Preparation of 2,4-dichloro-6-methylolphenol



The reaction is engaged in presence of 40 g caustic soda and 400 g water, with a strong excess of formaldehyd (60 g instead of 30 g). After refluxing 4 hours at 80 °C, the mixture is neutralized with sulfuric acid and gives two liquid layers ; after washing, 196 g of a red solid are obtained.

1.7. Preparation of 3,5-dichloro-6-methylolphenol

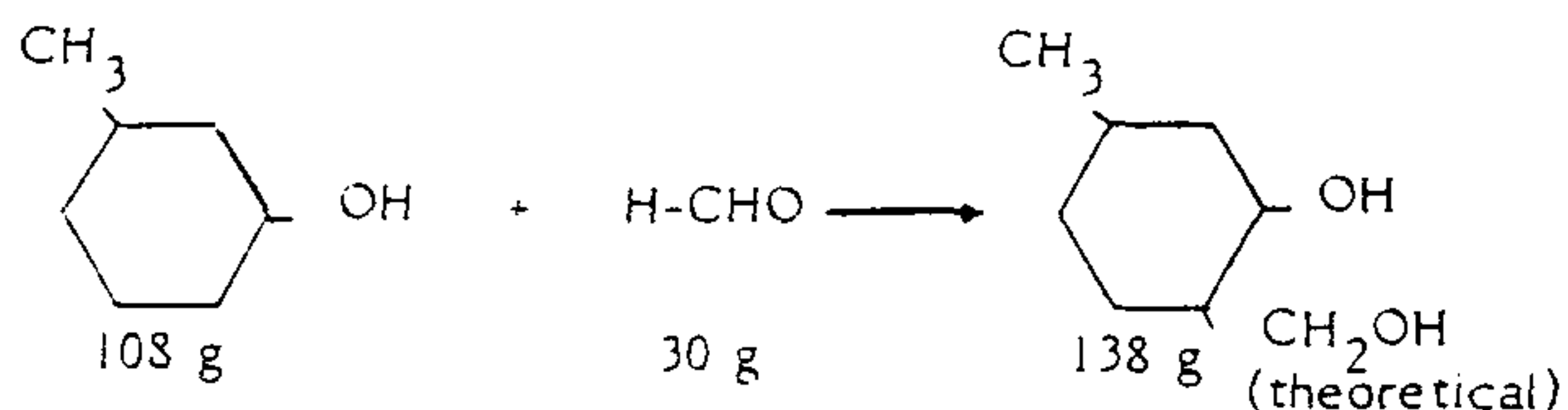


As in the former reaction, a strong excess of formaldehyd (60 g instead of 30 g) is engaged in this reaction, together with 40 g caustic soda dissolved in 400 g water. After 4 hours at 80 °C, 138 g of an orange-coloured product are obtained after neutralization with H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ; after filtration, it remains 40 g of a white solid, insoluble in organic solvents ; this product cannot be used in extraction tests.

./.

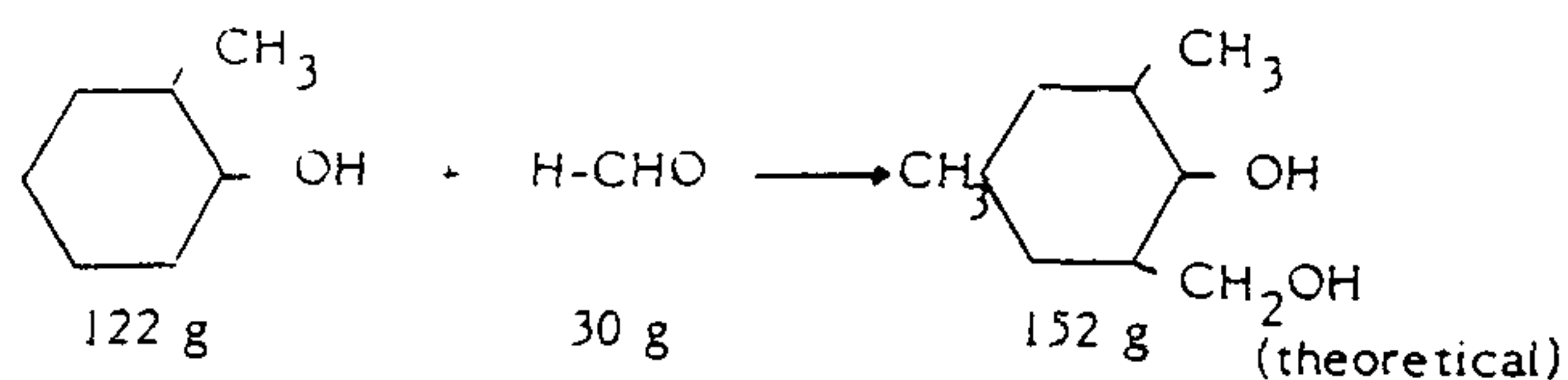


1.8. Preparation of 3-methyl-6-methylolphenol



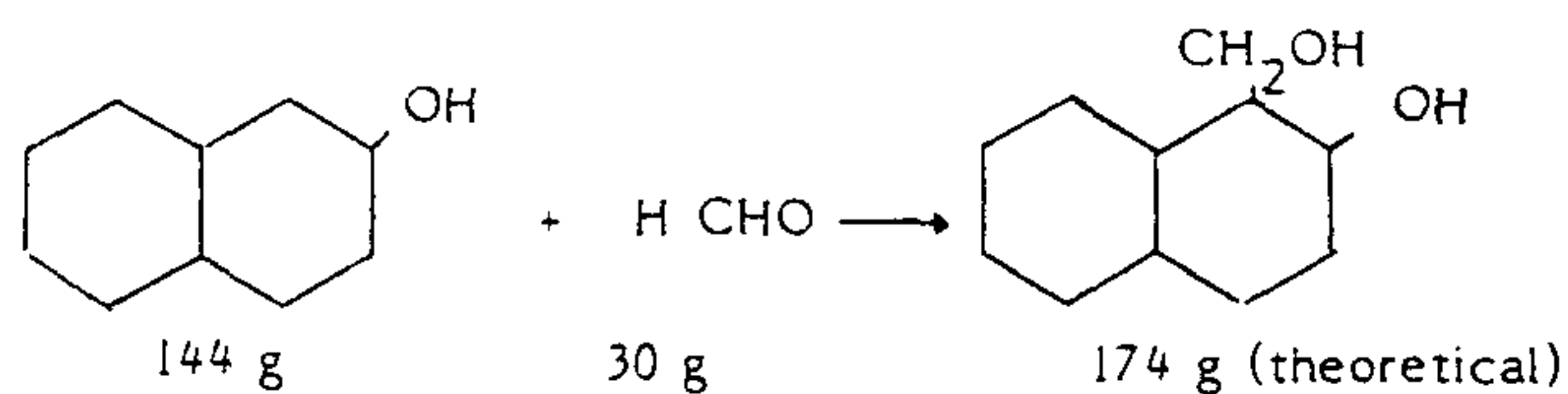
The raw products are engaged in the same manner as in the two former preparations, and a grey solid product whose weight is 482 g, is so obtained. Having no melting point, it is doubtful that it is the desired organic product.

1.9. Preparation of 2,4-dimethyl-6-methylolphenol



Engaged in the same conditions as the former reactions, these raw products lead, after neutralization and cooling, to two products : a white solid product (31 g) with a melting point at 131 °C and a yellow solid product (79 g) with a melting point at 110 °C.

1.10. Preparation of 1-methylol-2-naphtol



The reaction is engaged in the same manner as the former, and leads to a sticky oil which is entirely dissolved by washing in distilled water.

./.



1.11. Conclusions of the preparation of organic chelating agents

By trying to synthesize ten organic chelating agents useable for boron extraction, the following products seem to be effectively synthesized :

2-chloro-4(1,1,3,3,-tetramethylbutyl)6-methylolphenol

2-chloro-4-nonyl-6-methylolphenol

2-chloro-4-nonyl-6-(1-hydroxyethyl)phenol

2-chloro-4-tertiobutyl-6-methylolphenol

2-chloro-4-phenyl-6-methylolphenol

2,4-dichloro-6-methylolphenol

2,4-dimethyl-6-methylolphenol

2. Boron-extraction tests with chelating agents

2.1. Boron-extraction tests performed with self-prepared organic chelating agents

The results of extracting tests operated with 10 of the self-prepared chelating agents are shown in the table page 8a.

9a.

All the tests are performed with stoichiometries ranging from 2 to 5, regarding the boron present and with the best solvent, and in some cases, the sole solvent which dissolves the chelating agent. pH of brine is maintained between 2 and 3, and the shaking and stripping conditions are always the same.

In these conditions, the results are rather disappointing : the best undoubtful results are 7 to 8 % boron extraction ratio.

The lack of analytical equipment to analyze organic products does not allow us to state if our prepared agents square really with the wished products ; only the measurements of melting points and refractive indexes could be carried out.

./.

BORON EXTRACTION FROM BRINE BY CHELATING AGENTS.

Test No	Combination complexing agent / solvent						Brine			Operating procedure				Result			Particular remarks concerning each test.
	Complexing agent					Solvent		Engaged quantity	pH	Weight of contained boron	Stirring time	Temp. reduce	Stripping of the organic phase	Extracted boron		Non-extracted boron	
	Chemical Nature	Molecular weight	Theoretical stoichiometry for 100cc brine	Engaged by	True stoichiometry	Nature	Quantity							Weight	Ratio		
44	2-ethyl-1,3-hexanediol.	146	190	1520	4.0	Petroleum Ether	13680	200	2.07	14	120	25	2x10cc NaOH 2%	6.8	45	7.2	-
44'	-id-	146	190	1520	8.0	-id-	13680	200	2.07	7.2	120	25	-id-	6.8	94	0.1	Second extraction on the treated brine from test 44.
45	1,2-octanediol.	146	190	1560	4.0	Petroleum Ether	14040	200	2.07	14	120	25	2x10cc NaOH 2%	1.0	7	13	168 hours were necessary to separate organic from aqueous phase.
46	2,5-dimethyl-2,5-hexanediol.	146	190	1560	4.0	Toluene/Decanol.	14040	200	2.07	14	120	25	2x10cc NaOH 2%	3.6	26	10.4	Two successive extractions on the same sample of brine
46'	-id-	146	190	1560	nd	-id-	14040	200	2.07	14	120	25	2x10cc NaOH 2%				
47	2-diiso-(1,1,3,3-tetraethylbutyl)6-methylphenol	270.5	175	7000	20	Petroleum ether	26000	200	2.17	14	120	25	2x10cc NaOH 2%	5.0	36	9.0	By stripping with NaOH, important precipitation in the aqueous layer.
48	2-ethyl-1,3-hexanediol	146	190	1520	4.0	Petroleum ether	13680	200	2.55	14	5	25	2x10cc NaOH 2%	11.35	81	2.65	Three successive extractions were made with the same sample of chelating agents, on three successive samples of brine.
48'	-id-	146	190	1520	4.0	-id-	13680	200	2.55	14	5	25	-id-	2.2	16	11.8	
48''	-id-	146	190	1520	4.0	-id-	13680	200	2.55	14	5	25	-id-	1.7	12	12.3	
49	2-ethyl-1,3-hexanediol	146	380	1520	2.0	Petroleum ether	13680	200	2.77	26.1	5	25	3x10cc NaOH 2%	22.1	85	4.0	Brine was concentrated twice by evaporation.
50	Methanol	32	62	1200	20	Toluene	10800	200	5.95	14	5	25	2x10cc NaOH 2%	-	-	14.3	Test executed with the aim to extract trimethylborate.



2.2. Recapture of the best boron-extraction tests with chelating agents (table page 9a)

2.21. Tests executed with 2-ethyl-1,3-hexanediol

In a previous series of tests, 2-ethyl-1,3-hexanediol led to one of the best results : 75 to 77 % of the boron were extracted in one operation.

In tests 44 and 44', we tried to extract boron by two successive operations on the same brine sample : the extraction ratio climbed to 94 %.

In test 49, we first concentrated the brine by evaporation in order to increase the boron concentration to 105.6 ppm instead of 56 ppm ; on this concentrated brine, a single extraction by 2-ethyl-1,3-hexanediol led to a 85 % extraction rate.

In tests 48 to 48'', we used the same 2-ethyl-1,3-hexanediol sample to treat three different 200 cm<sup>3</sup> samples of brine : the first operation gave a good result (81 % extraction ratio), but the following operations led only to tolerable results (12 to 16 % extraction ratio). this seems to indicate a significative solubility of the chelating agent either in the brine, in the washing water, or in the stripping solution.

2.22. Tests performed with other chelating agents

In this test, use of octanediol revealed a very long time to separate organic and aqueous layers.

Use of dimethylhexanediol led to the same result as is the first test.

A test was run with 2-chloro-4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-6-methylphenol by using a 20 times stoichiometric ratio : these conditions led to a 36 % extraction ratio, significantly better than the first test (n° 37, 5 % extraction ratio). Remember that this product is considered to have been used on industrial scale by American Potash Company in the treatment of Trona brines.

./.



BORON EXTRACTION FROM BRINE BY CHELATING AGENTS.

Test No	Combination complexing agent / solvent					Brine		Operating procedure				Result			Particular remarks concerning each test.		
	Complexing agent				Solvent		Engaged quantity	pH	Weight of contained boron	Stirring time	Temperature	Stripping of the organic phase	Extracted boron			Wt. extracted boron	
	Chemical Nature	Molecular weight	Theoretical stoichiometry for NaOH	Engaged quantity	True stoichiometry	Nature							Quantity	Weight			Ratio
33	2-bromo-4-nonyl-6-methylphenol.	329	215	860	2	Petroleum ether	7710	200	3.05	14.0	5	25	2x10cc NaOH 2%	-	-	14.6	Organic phase brown-coloured.
34	1-bromo-4-phenyl-6-methylphenol.	279	180	720	2	Octanol/Benzene.	6480	200	3.05	14.0	5	25	2x10cc NaOH 2%	0.8	5.0	13.2	Chelating agent insoluble in other solvents.
35	2-bromo-4-t-butyl-6-methylphenol.	259	168	560	1.7	Benzene	7840	200	3.05	14.0	5	25	2x10cc NaOH 2%	1.1	8.0	12.9	Chelating agent only soluble in octanol/benzene at 7%.
36	1,6-ditertioamyl-6-methylphenol.	263	170	680	2	Benzene	6120	200	2.85	14.0	5	25	2x10cc NaOH 2%	-	-	13.8	-
37	2-chloro-4-(1,1,3,3-tetra-methylbutyl)phenol	270.5	175	1240	3.5	Petroleum ether	11160	200	3.07	14.0	5	25	2x10cc NaOH 2%	0.8	5.0	13.2	Frothing of alkaline stripping solution.
37'	-id-	270.5	175	1240	3.5	-id-	11160	200	1.91	14.0	5	25	2x10cc NaOH 2%	1.0	7.0	13.0	-id-
38	2-chloro-4-nonyl-6-methylphenol.	289.5	185	1580	4.0	Petroleum ether	13320	200	3.07	14.0	5	25	2x10cc NaOH 2%	4.0	29	10.0	Doubtful result: odd colour in the colorimetric analysis of B.
39	2-chloro-4-phenyl-6-methylphenol.	233.5	150	1440	4.8	Diisobutyl-ketone	12560	200	3.07	14.0	5	25	2x10cc NaOH 2%	-	-	15.2	-
40	2-chloro-4-nonyl-6-(1-hydroxyethyl)phenol	258.5	195	1580	4.0	Petroleum ether	14040	200	2.92	14.0	5	25	2x10cc NaOH 2%	0.9	7.0	13.1	-
41	2,4-dichloro-6-methylphenol.	193	125	1000	4.0	Toluene	19000	200	2.92	14.0	5	25	2x10cc NaOH 2%	-	-	14.6	Only slightly soluble in toluene.
42	2,4-dimethyl-6-methylphenol	136	50	720	4.0	Toluene	13680	200	2.92	14.0	5	25	2x10cc NaOH 2%	-	-	14.5	Extraction operated with the white product (§1.9)
43	-id-	136	50	720	4.0	Toluene	13680	200	2.92	14.0	5	25	2x10cc NaOH 2%	-	-	-	Extraction with yellow product: pp by treatment with NaOH.



2.3. Conclusions about the tests of chelating agents in boron-extraction

On 22 organic products which could be purchased, only 5 led to positive results. Among them, the most interesting is the 2-ethyl-1,3-hexanediol, which extracted until 94 % of the boron contained in the brine. Unhappily, it appeared that this product was not sufficiently insoluble in aqueous media (e.g. rinsing water or stripping solutions), so its recycling in repeated operations was not evident ; it would need fractional distillations in order to recover it with high yields.

Among the 22 organic chelating agents we tried to synthesize ourselves, only 14 syntheses led to a characterized organic product. Due to our lack of equipment in organic analyses, it is doubtful that all synthesized products agree with the theoretical formula. No wonder that the results were particularly disappointing (all extraction rates were below 10 %) ; only the product known to have been used by American Potash Company on Trona brine treatment, led to a 36 % extraction rate, but only by applying a 20 time stoichiometry.

3. Tests performed with ion-exchanging resin AMBERLITE IRA-743

The previous tests on ion-exchanging-resin were performed by working with a column ; so, the boron concentration in the eluted solution could reach up to 640 ppm, but could not exceed this value ; this was due to reasons inherent in our laboratory procedure. We have consequently tested a procedure by batch, according to the following operating procedure :

- contacting 28 g resin with 1000 to 1200 cm<sup>3</sup> of brine during four hours in a beaker equipped with magnetic stirrer ;
- filtration ;
- washing of the resin three times with 50 cm<sup>3</sup> water ;
- stripping of boron with 20 cm<sup>3</sup> 10 % sulfuric acid ;
- washing of the resin three times with 25 cm<sup>3</sup> water ;
- regenerating the resin by 12 cm<sup>3</sup> 8 % NH<sub>4</sub>OH.

./.



The tests were conducted in such a manner that a new brine sample was treated on the resin and that the same sample of stripping solution was used for increasing the boron content of the stripping solution at each operation.

The results of the five successive operations can be summarized in the following table :

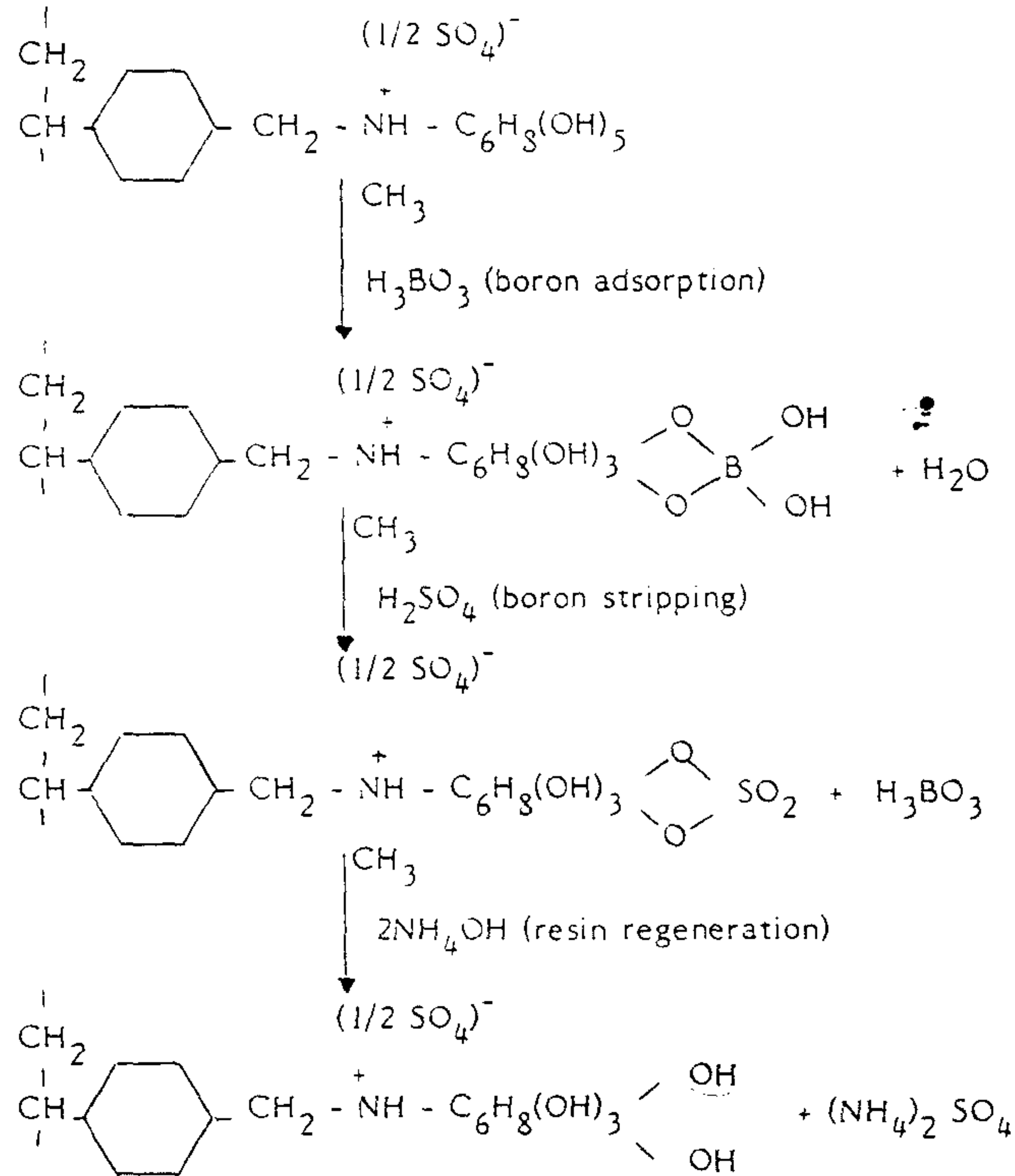
N° of operation	Involved brine		Treated brine		Stripping solution		Material balance B	
	Weight g	Boron mg	Conc. B ppm	Weight B mg	Conc. B ppm	Weight B mg	Input mg	Output mg
1.	1489	78.6	9.0	13.4	642.7	61.1	78.6	74.5
2.	1446	76.3	7.2	10.4	1224.7	116.4	137.4	126.8
3.	1415	74.7	7.3	10.3	210.0	20.0	191.1	30.3
4.	1344	71.0	35.4	47.6	42.5	4.0	91.0	51.6
5.	1344	71.0	44.8	60.2	1880	178.6	n.d.	238.8

After the fourth operation, it could be noticed that the pH of the stripping sulfuric acid had raised to 6.0.

As it can be seen in the previous table, boron has neither been fully extracted from the brine, nor completely stripped from the ion-exchanging resin ; this deviation can be explained by the following mechanism.

./.

The cycle boron-absorption/boron-stripping/regenerating of resin gives following reactions :



It is obvious that each cycle consumes a certain amount of sulfuric acid and brings ammonium sulfate in the regenerating solution ; the sulfuric acid concentration decreases and the boron can no more be stripped from the resin ; the resin progressively saturated with boron, can at its turn no more extract the boron from the brine. Consequently, the  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentration has to be finely adjusted after each cycle, in order to reach high boron concentrations.

./.





### Boron-extraction tests performed by distillation

The US Patent 4208392 (copy enclosed) describes a two-step process for removing boron from aqueous magnesium chloride solutions by treating these solutions with methanol, and then removing the formed trimethyl borate ester by means of a distillation followed by a liquid-liquid extraction with a hydrocarbon. This combination of process is claimed to reduce the boron level from 500 to less than 25 ppm.

This procedure has been tried by several manners : the results are summarized in the following table :

INPUT						OUTPUT											
Involved Brine			Extractants			Distillated Methanol			Separated Toluene			Treated Brine			Boron Balance		
Weight	pH	Conc. (B) ppm	Weight B mg	Methanol g	Toluene g	Weight g	Conc. (B) ppm	Weight B mg	Weight g	Conc. (B) ppm	Weight B mg	Weight g	Conc.(B) ppm	Weight B mg	Output mg	mg	°
(1) 500.3		500	250	250	250	194.4	179	34.8	246.2	13	3.2	552.6	247	136.5	174.5	-75.5	-30
0.2	5.0	52.3	31.7	250	243.5	202.7	6.7	1.4	242.6	0	0	636.7	42.3	26.9	28.3	-3.4	-11
0.6	2.0	52.3	31.3	250.3	250	193.0	10.2	2.0	248.6	0	0	652.1	45.3	29.5	31.5	-0.3	-1
(2) 0.5	1.3	105.6	52.3	350.4	250	239.4	48.2	14.0	247.9	0	0	554.0	65.8	36.4	50.4	-2.4	-5
(2) 0.2	2.4	105.6	52.3	(3) 250	-	271.7	16.4	4.5	-	-	-	477.6	95.6	45.6	50.2	-2.6	-5
(3) 0.3	3.1	105.6	52.3	252.3	252.3	194.4	47.0	9.1	252.0	12.5	3.2	545.9	47.0	25.7	46.0	-6.8	-13
				(4) 251.2		204.6	39.4	3.1									

These results allow to conclude that :

- the 95 % extraction efficiency claimed by the patent is not obtained : working strictly in the same conditions as in the patent, 15 % efficiency are attained ;

./.

- 
- (1) : brine containing 30 % MgCl<sub>2</sub> without other salts, according to the patent.
  - (2) : concentrated Korean brine, containing 105.6 ppm boron.
  - (3) : test performed with ethanol instead of methanol.
  - (4) : test performed with two successive additions and distillations of methanol.

[54] TWO-STEP PROCESS FOR REMOVING BORON COMPOUNDS FROM AQUEOUS SOLUTIONS OF MAGNESIUM CHLORIDE

[75] Inventors: Ronald J. Allain, Richmond, Tex.; David G. Braithwaite, Village of Golf, Fla.; Ansell L. Reid, Sugar Land, Tex.

[73] Assignee: Nalco Chemical Co., Oak Brook, Ill.

[21] Appl. No.: 23,066

[22] Filed: Mar. 23, 1979

[51] Int. Cl.<sup>2</sup> ..... C01F 5/30

[52] U.S. Cl. .... 423/497

[58] Field of Search ..... 423/497, 498, 283, 157; 260/462 R; 203/12, 14, 56, 64

[56] References Cited

U.S. PATENT DOCUMENTS

1,308,576	1/1919	Calvert	260/462 R
1,308,577	1/1919	Calvert	423/283
2,402,959	7/1946	Gustafson	423/178
2,689,259	9/1954	Schechter	260/462 R
2,808,424	10/1957	May	260/462 R
2,884,440	4/1959	Tyson	260/462 R
2,969,275	1/1961	Garrett	423/283
3,020,308	2/1962	Stange	260/462 R

3,072,704	1/1963	Carpenter	260/462 R
3,111,383	11/1963	Garrett	423/283
3,230,245	1/1966	Binning	260/462 R
3,424,563	1/1969	Grinstead	423/276
3,493,349	2/1970	Schiappa	423/280
3,679,751	7/1972	Golden	260/462 R
3,855,392	12/1974	Folkestad	423/497
4,035,469	7/1977	Richmond	423/497
4,058,588	11/1977	Brown	423/283

Primary Examiner—Brian E. Hearn

Attorney, Agent, or Firm—John G. Premo; Robert A. Miller

[57] ABSTRACT

A two-step process for removing boron impurities from aqueous solutions of magnesium chloride which comprises treating these solutions with more than 3 moles of methanol in the presence of an acid catalyst to form trimethyl borate and then removing the trimethyl borate and excess methanol from such solutions by means of distillation and then extracting from the thus-treated solutions any remaining boron compounds by means of a hydrocarbon liquid.

The hydrocarbon liquid extraction step may be used prior to the methanol treatment.

4 Claims, No Drawings

TWO-STEP PROCESS FOR REMOVING BORON  
COMPOUNDS FROM AQUEOUS SOLUTIONS OF  
MAGNESIUM CHLORIDE

## INTRODUCTION

Magnesium chloride intended to be used for the electrolytic production of magnesium should, preferably, contain only a minimum of boric acid and salts thereof. It is well known that the presence of even a small amount of boron in the electrolyte is capable of impairing the current efficiency considerably. The natural salt deposits containing magnesium chloride and the commercial magnesium chloride solutions obtained therefrom normally contain boric acid and/or salts thereof in such an amount that most of it must be removed when the magnesium chloride is to be used for the molten salt electrolytic production of magnesium.

One method of reducing the boron impurities in the magnesium chloride solutions is to react the boron compounds present in these brine solutions with methanol to form a borate ester which can be removed by distillation. While this effectively removes quantities of boron from the magnesium chloride solutions, it is not entirely satisfactory because in many instances the boron content is still too high to allow these solutions to be used for the electrolytic production of magnesium metal.

The invention contemplates using the esterification process described above in combination with an extraction process whereby the boron levels are reduced below 25 ppm.

## THE INVENTION

A two-step process for removing boron impurities from aqueous solutions of magnesium chloride which comprises treating these solutions with more than 3 moles of methanol in the presence of an acid catalyst which forms trimethyl borate and then subsequently removing the trimethyl borate and excess methanol from such solutions by means of distillation and then extracting from the thus-treated solutions any remaining boron compounds by means of a hydrocarbon liquid solvent extraction procedure.

While this technique represents a preferred embodiment of our invention, it is possible to also achieve good boron removal by first treating the magnesium chloride solution with the hydrocarbon liquid to initially reduce the boron values present and to then treat the remaining boron compounds with methanol to produce the trimethyl borate ester and then remove it from the solution by distillation. The magnesium chloride solutions most susceptible to treatment by the processes of the invention contain at least 20% by weight of magnesium chloride.

The preferred hydrocarbon solvent may be any water-immiscible aliphatic hydrocarbon liquid into which the boron compounds may be extracted. A preferred hydrocarbon liquid is toluene although it is understood

other hydrocarbon liquids such as kerosene, naphthas and the like may be employed.

The amount of methanol used should be between 3.1-3.5 moles of methanol per mole of boron present in the solutions to be treated. The time necessary to form the trimethyl borate ester varies between as little as a few minutes up to several hours depending upon the temperature of the magnesium chloride solutions.

To effectuate the esterification of the boric acid with the methanol, it is necessary that the pH of the solution be below 7 and, preferably, within the range of 3-5. This can be accomplished by treating with mineral acids such as hydrochloric, sulfuric, and the like.

## EXAMPLES

To illustrate the invention, the following is presented by way of example:

500 grams of a 30% magnesium chloride brine containing 500 ppm of boron was used in the evaluation. To this brine was added 250 grams of methanol and 4 milliliters of hydrochloric acid to adjust the pH below 7. This mixture was then heated and subjected to distillation. After 200 grams of overhead were collected, this overhead sample was analyzed and found to contain 80% methanol and 825 ppm of boron. The contents of the pot, while still hot, were treated with 250 grams of toluene with good agitation. After the agitation was discontinued, the top toluene layer contained 320 ppm of boron. The pot material was analyzed and found to contain 20-25 ppm of boron.

Having thus described our invention, it is claimed as follows:

1. A two-step process for removing boron impurities from aqueous solutions of magnesium chloride which comprises treating these solutions with more than 3 moles of methanol in the presence of an acid catalyst to form trimethyl borate and then removing the trimethyl borate and excess methanol from such solutions by means of distillation and then extracting from the thus-treated solutions any remaining boron compounds by means of a hydrocarbon liquid said hydrocarbon liquid, being the sole extracting agent.

2. The method of claim 1 where the hydrocarbon liquid is toluene.

3. A two-step process for removing boron impurities from aqueous solutions of magnesium chloride which comprises extracting from these solutions boron compounds by means of a hydrocarbon liquid, said hydrocarbon liquid, being the sole extracting agent, and then treating these solutions with more than 3 moles of methanol in the presence of an acid catalyst to form trimethyl borate and then removing the trimethyl borate and excess methanol from such solutions by means of distillation.

4. The method of claim 3 where the hydrocarbon liquid is toluene.

\* \* \* \* \*

60

65





- when operating with the 52.8 ppm boron containing brine, only weak extraction rates are obtained :
- on the contrary, by operating with the 105.6 ppm boron containing brine, an extraction rate as high as 39 % was attained. This last result was obtained with a double operation with methanol ; this allows to state that more operations and thus a continuous operating procedure, would allow to extract almost entirely the boron present in the brine.

5. General conclusions concerning the boron extraction tests

This last report devoted to boron extraction tests on Korean brine, containing originally about 50 ppm, allows to draw following conclusions.

Three methods have been tested in order to extract boron from brine, and each of them shows positive possibilities :

- the use of the ion-exchanging resin AMBERLITE IRA-743 leads to high boron extraction rates from the brine and concentrates the boron in the stripping solution, provided that one observes the sulfuric acid concentration and adds concentrated acid as needed ; further fractional crystallization of boric acid leads to its separation ;
- the use of chelating agent dissolved in a well-chosen solvent allows some possibilities, but it is necessary to wholly recover the chelating agent by using a distillation step of the washing water ; the product industrially applied by American Potash Company on Trona brine, provided that it is prepared with a sufficient purity rate, should allow positive possibilities on our brine ;
- the distillation of an acidified, concentrated brine in presence of methanol, provided that a continuous procedure could be defined, seems able to extract a significant proportion of the boron present in the brine.

./.





Our works have so allowed to define three types of extraction methods which are applicable to the Korean brines ; it seems now to be possible to draw the main lines of a pilot plant using one of these methods (and the ion-exchanging method has the most chances of success) in order to test the industrial parameters of boron-extraction.

Henceforth our efforts will be devoted to the extraction of lithium from the brine.

Département Recherche

R. ZURBACH

## M.D.P.A. - INGENIERIE

EMETTEUR	Département Recherche
N/REF.	ING/1193-90/ITR
V/REF.	V/NOTE OU

## DIVISION D' EMC SERVICES

DESTINATAIRE	ITR
COPIES	

OBJET

DATE 16 août 1990

### Contrat AFME/KIER-Corée

### Expérimentation au Laboratoire des méthodes d'extraction du lithium des saumures

Dans l'étude ci-jointe l'on a fait le point sur les méthodes d'extraction du lithium des saumures coréennes, et on a défini les modes opératoires applicables aux méthodes retenues.

L'expérimentation au laboratoire portera sur les méthodes suivantes :

- Extraction du lithium par son aluminat :
  - essai de la méthode originale
  - essai de la variante mettant en oeuvre l'aluminium métallique
  - essai des combinaisons aluminat de lithium/résines échangeuses d'ions
  - essai de séparation Al/Li au moyen de HCl gazeux.
  
- Extraction du lithium par d'autres extractants solides :
  - antimoniate d'étain
  - adsorbant préparé à partir de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
  - antimoniate de titane
  
- Extraction du lithium au moyen de solvants organiques :
  - extraction directe par des alcools ou des cétones aliphatiques
  - extraction du complexe formé avec le chlorure ferrique
  - extraction du chélate obtenu avec le dipivaloylméthane
  - extraction du chélate obtenu avec le HFD.MOD.

Zu/MC

RE 935

Par contre on ne testera pas au stade laboratoire les méthodes ou variantes suivantes :

- le grossissement artificiel ou la pelletisation des cristaux d'hydroxyde d'aluminium, par manque de moyens au niveau laboratoire ;
- la synthèse de l'aluminate de lithium par électrolyse de la saumure à traiter, avec anode d'aluminium, pour la même raison ;
- l'essai d'adsorbants solides à base de manganate de lithium (avantageusement remplacé par une étude plus complète du  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) ou d'aluminate de Mg (non disponibles) ;
- l'extraction directe du lithium au moyen de résines échangeuses d'ions, dont les références indiquées ne correspondent pas à des qualités disponibles en France ;
- l'extraction du lithium après formation d'un chélate avec les éthers-couronnes, ceux-ci étant d'un prix inaccessible pour une application à grande échelle.

## EXTRACTION DU LITHIUM DES SAUMURES

### Rappel des méthodes citées dans la littérature Modes opératoires à appliquer dans l'étude expérimentale Liste des produits chimiques à acheter

La présente note se propose de faire la synthèse des méthodes d'extraction applicables au LITHIUM, faisant suite à l'étude bibliographique sur la question (réf. ING/1244-89/ITRP du 19.09.90). Rappelons brièvement les conclusions qui s'étaient dégagées de l'étude bibliographique, et qui définissent les axes de recherche qui seront suivis.

L'étude de 51 références bibliographiques a permis de définir les possibilités présentées par 3 catégories de méthodes applicables aux eaux et saumures de diverses origines et de concentrations variées.

La première catégorie de méthodes fait appel à l'emploi d'agents extractants solides. Parmi eux l'emploi d'hydroxyde d'aluminium a atteint une maturité suffisante et a été perfectionné par de nombreux auteurs ; la plupart des réactifs sont d'un coût abordable. D'autres adsorbants minéraux ont été étudiés et ont conduit à de bons résultats ; cependant leur application exige des recherches complémentaires et ils sont plus onéreux que les premiers. Des résines échangeuses d'ions organiques ont été testées, essentiellement dans des buts analytiques ; des études trop étendues seraient nécessaires pour les appliquer aux saumures coréennes.

La seconde catégorie de méthodes est consacrée à l'extraction du lithium au moyen de solvants organiques. L'extraction directe par des alcools ou des cétones aliphatiques est possible, mais nécessite une séparation préalable du calcium et peut-être du magnésium présents. L'extraction de lithium sous forme de complexe semble économiquement possible uniquement avec des agents complexants avantageux ; seul le chlorure ferrique remplit cette condition ; les autres agents chélatants organiques paraissent trop onéreux, mais on testera quand même, rapidement, leurs possibilités.

La troisième catégorie de méthodes est basée sur la cristallisation d'un sel de lithium après une concentration préalable de la saumure.

./.



Dans le cas des saumures coréennes, le taux de concentration requis est tellement élevé qu'il est douteux qu'il subsiste une possibilité de séparer la faible quantité de saumure concentrée de la grande masse de sels cristallisés ; par ailleurs il est probable que des sels complexes comprenant le lithium se formeront et seront à l'origine de pertes accrues de lithium. Ces méthodes ne s'appliquent donc pas aux saumures coréennes.

## 1. Méthodes d'extraction proposées et modes opératoires des essais

### 1.11. Extraction du lithium par son aluminat

La méthode originale proposée par GOODENOUGH (DOW CHEMICAL Co) en 1957 (US Pat 2964381) était destinée au traitement de solutions de chlorures alcalins et alcalino-terreux contenant 8 à 60 ppm Li. Elle a été adaptée ensuite par KAPLAN (1963) puis PELLY (1978) à la saumure de la Mer Morte (18 ppl Li) et aux saumures finales issues du traitement de la précédente (40 ppm Li). BERTHOLD en 1976 puis MAIMONI en 1982 (HAZEN Research Inc.) ont adapté le même procédé au traitement d'eaux géothermales contenant 55 à 240 ppm de lithium.

Les principales caractéristiques des méthodes proposées sont résumées dans le tableau en page 3.

Mode opératoire à appliquer aux saumures coréennes (65 ppm Li, ou 130 ppm après concentration).

Réactifs à tester : acétate d'aluminium basique  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{AlOH}$   
alun d'aluminium  $\text{AlNH}_4(\text{SO}_4)_2, 12 \text{H}_2\text{O}$   
chlorure d'aluminium  $\text{AlCl}_3, 6 \text{H}_2\text{O}$  ou  $\text{AlCl}_3$   
nitrate d'aluminium  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3, 9 \text{H}_2\text{O}$   
sulfate d'aluminium  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3, 8 \text{H}_2\text{O}$

Proportions à engager : rapport molaire Al/Li = 2 à 1 jusqu'à 56 à 1.

./.

Extraction Li par son aluminat

	GOODENOUGH (1957)	KAPLAN (1963)	PELLY (1978)	BERTHOLD (1976)	MAIMONI (1982)
Domaine d'application	Solutions CHLORURES alcalins et a-terreux CaCl <sub>2</sub> 22-40 % etc ..	Solutions DEAD SEA (CaCl <sub>2</sub> + MgCl <sub>2</sub> + NaCl + KCl).	Solutions DEAD SEA	Sol. géothermales Salton Sea (NaCl, CaCl <sub>2</sub> , KCl)	Sol. géothermales id.
Teneurs en Li	8 - 56 ppm	18 ou 40 ppm	18 ou 40 mg/l	55 - 238 ppm	55 - 238 ppm
Réactifs	Al[Cl <sub>3</sub> , NO <sub>3</sub> ] <sub>3</sub> , Ac <sub>3</sub> ]	Al(SO <sub>4</sub> ou alun) + lait chaux ou NH <sub>4</sub> OH	AlCl <sub>3</sub> , 6 H <sub>2</sub> O + ajust <sup>t</sup> pH	AlCl <sub>3</sub> + ajust <sup>t</sup> de pH	Solution aluminat à 30 % + sol. AlCl <sub>3</sub> à 40 %
Stoechiométrie molaire	Al/Li = 2 - 3,5, ou 4,5 à 56,3	Al/Li = 5 excès 10-50 %, ou 400 %	Al/Li = 24 à 32	Al/Li 2,75/1	Al/Li semble 2,6
Température	80-90° avec Mg	ambiante	ambiante, mais selon [Mg]	75 - 85 °C	90 °C
Durée réaction	1-8 heures	10 heures ou 5 min	2,5 - 3 heures	-	-
pH	6,8 en présence Mg	0,2 - 0,3 g Ca(OH) <sub>2</sub> ou 0,1 g NH <sub>3</sub> (ou 0,44 g NH <sub>3</sub> ) à 250 cc Dead Sea brine	6,8 - 7,0	5,5-8,2 ; opt : 7,5-8,3	-
Résultats	ξ extract. 97 %, surtout si Mg enlevé auparavant	ξ extract. 80 % : 1) excès 50 %/10 h 2) excès 400 %/5 min (Mode op. décomp. Li AlO <sub>2</sub> est indiqué).	"Best recovery" avec 14-16 mg/l Li	ξ extract. 98 %	"Rdt" Li 90 %

pH à tenir : entre 6,8 et 8,2 ; veiller à éviter la précipitation de  $Mg(OH)_2$   
à ajuster par addition de  $NH_4OH$  (pH à mesurer avec précision)

températures : ambiante selon KAPLAN et PELLY  
75 à 90° selon les autres auteurs

durée d'agitation : 5 minutes (KAPLAN)  
2,5 à 3 heures (PELLY)  
3 à 10 heures (GOODENOUGH)

Ces conditions sont à appliquer à la précipitation d'hydroxyde d'aluminium lequel entraîne théoriquement l'aluminate de lithium (formule proposée par KAPLAN,  $LiH(AlO_2)_2$ ), qui est à séparer par filtration de la saumure initiale, suivie d'un lavage à l'eau.

L'aluminate est à décomposer par attaque à l'acide sulfurique (85 % à 25 °C) en léger excédent par rapport à la stoechiométrie.

On dosera Li dans la saumure traitée et dans la solution d'attaque de l'aluminate ; on dosera également Na, K, Mg et Ca dans la solution d'attaque.

#### 1.2. Améliorations apportées à la méthode de l'aluminate

Plusieurs améliorations ont été proposées concernant la méthode précédente. TAKEUCHI (1980) a proposé l'emploi de rubans d'aluminium métallique pour traiter de l'eau de mer (0,10 ppm Li) jusqu'à des solutions contenant 77 ppm Li. La durée nécessaire à l'extraction est très longue (10 jours) et il semble que Na, K, Mg et Ca soient aussi extraits. NEIPERT et BON en 1964 (US Pat 3306700) améliorent la présentation de l'aluminate de Li en réalisant un grossissement des cristaux par recirculation interne ou externe dans des réactants adaptés. SCHULTZE et BAUER en 1985 utilisent de l'hydroxyde d'aluminium pelletisé en présence de silice. KITAMURA en 1978 et 1980 rajoute à l'hydroxyde d'aluminium des additifs, qui sont soit du charbon actif, soit du bioxyde de manganèse.

./.

Parmi ces méthodes seule celle mettant en oeuvre de l'aluminium métallique sera testée ici : en effet les procédés NEIPERT et SCHULTZE ne peuvent être essayés en raison du manque de matériel nécessaire, et l'additif KITAMURA le plus efficace (le bioxyde de manganèse) sera testé à part dans des conditions spécifiques.

En page 6 on trouvera les principales caractéristiques de ces méthodes.

#### Mode opératoire

Des rubans dégraissés et pesés d'aluminium sont suspendus dans un bécher contenant 500 cm<sup>3</sup> de solution à traiter, "gentiment" agitée et recouverte de plastique pour limiter l'évaporation ; le tout est plongé dans un bac thermostaté. La concentration en Li est suivie jour après jour dans le bécher. Après achèvement de l'essai, les rubans d'Al sont retirés, lavés à l'eau et à l'alcool, séchés, pesés. Un traitement avec HNO<sub>3</sub> 1/3 dissout les produits de la réaction, dont le lithium : les rubans sont à nouveau lavés séchés pesés. Les analyses dans la solution obtenue porteront sur le Li, mais aussi Al, K, Na, Mg, Ca.

Durée d'essai : jusqu'à 10 jours

Température : 30 °C ou plus

pH de la solution : 9,9

rapport Al/Li : supérieur à 2.

#### 1.3. Méthodes combinées aluminates de lithium/résines échangeuses d'ions

GOODENOUGH en 1957 (US Pat 2980497) proposait l'application de résines cationiques ou anioniques fortes uniquement dans le but de séparer Al et Li, l'extraction du lithium une fois faite. Par contre LEE et BAUMAN entre 1977 et 1981 ont proposé des améliorations substantielles dans 3 brevets : US Pat 4116858, EP 029253 et US Pat 4376100 qui devraient théoriquement permettre d'aboutir à des concentrations finales en lithium approchant 7,6 g/l en partant de solutions à 60 ppm. Leur méthode est basée sur l'emploi d'une résine anionique faible contenant LiCl. 2 Al(OH)<sub>3</sub> sous forme microcristalline précipité in situ dans la résine.

./.



Amélioration de la méthode à l'aluminate de Li

	TAKEUCHI (1980)	NEIPERT & BON (1964)	SCHULTZE & BAUER (1985)	YANAGASE (1983)	KITAMURA (1978)	KITAMURA (1980)
Dom. d'application	Eau de mer (0,19 mg/l)  ou sol. → 77 mg/l Li	Saumures à 30 ppm LiCl 17,6 % CaCl <sub>2</sub> , 3 % MgCl <sub>2</sub> , 5,6 % NaCl 1,4 % KCl	Solutions à 170 - 240 ppm	Sol. géothermiques	Eau mer 1,2 - 30 mg/l	Solutions à 0,18 - 0,35  0,97 - 18 mg/l Li
Réactifs	Al métallique, rubans  épaisseur 0,17 μ	Inchangés ; recirculation pour obt. aluminate sous forme granulée	Pellets Al-Li, avec SiO <sub>2</sub>	Méth. par coprécipitation (il semble que ce soit unique avec Al(OH) <sub>3</sub> ...	Al(OH) <sub>3</sub> , ou Al(OH) <sub>3</sub> + charbon actif, ou Al(OH) <sub>3</sub> + MnO <sub>2</sub>	Al(OH) <sub>3</sub> + MnO <sub>2</sub>
Conditions réaction	30°, 10 jours, pH 9,9 Al/Li = 2	45-75 °C, 3 heures, pH 4,5- 5,4, Al/Li 3	non indiqué	pH 10 - 10,5	25 °C, 7-10 jours	10-17 °C, 7 jours Al/Li = 390 (moles)
Résultats	extract. : 50 % eau mer 69 % à 13,7 mg/l Na, K, Mg, Ca aussi extraits	Vitesse de filtration après 20 h, passe de 0,2 m <sup>3</sup> /h.m <sup>2</sup> à 1,2 m <sup>3</sup> /h.m <sup>2</sup> ξ extract : 96 %	Partant de 170 ou 240 mg/l, on arrive à 430 mg/l maxi.	Sur sol synthét. : 100 % sur sol. géothermiques : 80-85 % extraction Enlev. acide silicique accroît les rendements	Al(OH) <sub>3</sub> : 0,36 mg Li/g Al(OH) <sub>3</sub> sur C adif : 0,53 - 0,58 mg Li/g Al(OH) <sub>3</sub> + MnO <sub>2</sub> : 0,60 - 0,64 mg Li/g	Sur 0,83 mg/l solution : 68 % Li extrait Sur 13 mg/l solution : 90 % Li extrait

Le tableau en page 8 résume les principales caractéristiques de ces méthodes.

Les résines susceptibles de convenir pour cette méthode seraient :

AMBERLYST A-26 A-27 (catalogue ALDRICH)

AMBERLITE IRA-400 IRA-401 IRA-900 (catalogue ALDRICH)

AMBERLITE IRA-68 (catalogue ROHM & HAAS)

DUOLITE A-340 (catalogue ALDRICH) en limitant la température à 60 °C maximum.

Nous donnons ci-dessous le mode opératoire tiré du brevet EP 29253, qui représente déjà une amélioration par rapport à celui du brevet US 4116858 ; on pourra encore y inclure l'amélioration proposée dans le 3e brevet (US 4376100).

#### Mode opératoire

La résine sous sa forme sèche est tamisée et 223,58 g de grains < 30 mesh sont soumis au traitement suivant :

Après addition de suffisamment d'eau pour obtenir une pulpe qui est agitée "gentiment" on ajoute 40 g de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ; la température est portée à 80-95 °C et 0,75 mole HCl sont ajoutés doucement et on veille à ce que le pH ne soit pas inférieur à 5.

Après addition de l'acide, le pH se maintient à 5,2. On obtient 645 cm<sup>3</sup> de résine. Le produit est bien lavé à l'eau et essoré à 460,3 g une solution saturée de  $\text{AlCl}_3$  (200 cm<sup>3</sup>) est ajoutée à la résine sous agitation, puis 20 g d' $\text{AlCl}_3$  supplémentaire sont ajoutés. Lorsque l'exothermicité de la réaction commence à décroître, la résine est filtrée. Le filtrat a une densité de 1,28. La résine recueillie est séchée sous courant d'azote sec à un poids de 476,8 g. Le matériau séché est repulpé dans 380 cm<sup>3</sup> d'ammoniaque 30 %, et l'exothermicité développée est laissée diminuer d'elle-même.

Methodes combinees aluminate de Li/resines echangeuses d'ions

	GOODENOUGH (1957)	LEE & BAUMANN 1957	LEE & BAUMANN (1980)	REPSLER (1979)	LEE & BAUMANN (1981)
Objet de la methode	Séparer Li et Al après extraction Li de saumure.	Extraire Li de saumure par (DOWEX MWA 1) par résine amonique contenant forme microcristalline de $\text{LiCl} \cdot 2 \text{Al}(\text{OH})_3$ .	Même principe que brevet précédent, mais avec traitement amélioré de la résine pour pp $\text{Al}(\text{OH})_3$ .	Améliorer procedes précédents en chargeant la solution avec sels Na, Mg, K, Ca.	Améliorer procedes précédents par pré-lavage avec solution NaCl.
Mode opératoire	Complexe Li-Al décomposé par $\text{H}_2\text{O}$ à 75-155 °C → solution LiCl 0,4 % avec Ca, Mg, Fe III. Passage de la solution sur résine cation. forte DOWEX-50. Elution à NaOH (1-20 %) élue LiOH en solutions autres hydroxides précipitent.	- Imprégner résine amonique avec sol. $\text{AlCl}_3$ . - Réaction par $\text{NH}_4\text{OH}$ → $\text{Al}(\text{OH})_3$ + résine OH. - Réaction avec sol. LiCl → complexe Li aluminate. - Chauffage à reflux 50°/1 h. → struct. $\text{LiCl} \cdot 2 \text{Al}(\text{OH})_3$ 25 % en poids de LiCl, 2 $\text{Al}(\text{OH})_3$ .	- Résine amonique faible est portée à pH 5 par HCl. - Séparer résine/solution. - Rincer avec sol. $\text{AlCl}_3$ . - Add. $\text{NH}_4\text{OH}$ pour pp $\text{Al}(\text{OH})_3$ dans la résine. La phase "HCl" est accélérée par addition $\text{NH}_4\text{Cl}$ tampon. Temp. : 45 à 100 °C - Puis réaction (65-100 °C) avec LiOH ou LiCl → cristallinat. de LiOH, 2 $\text{Al}(\text{OH})_3$ ou LiCl, 2 $\text{Al}(\text{OH})_3$ .	Pas de détails.	Amélior. meth. LEE/BAUMANN par lavage du composite aluminate/résine avec solution pure NaCl pour laver la saumure contaminée sans enlever du $\text{Li}^+$ , déplacement à eau de solution NaCl et des valeurs $\text{Li}^+$ , laissant un composite non chargé en $\text{Li}^+$ .
Résultats	Solution jusqu'à 7 g/l LiCl (1,15 g/l Li).	Extraction 69 % Concentration p. 1,5 g/l Li	A partir solution à 60 ppm Li, conc. de 7,65 g/l Li ou 4 % LiCl ont été obtenues.	Obtention de solutions jusqu'à 6 % LiCl.	Obtention d'une solution LiCl contenant seulement NaCl comme impureté.

Après 30' d'agitation, le solide est bien lavé en décantant  $\text{Al}(\text{OH})_3$  formé à l'extérieur de la résine. La résine lavée est repulpée dans l'eau et chauffée. A nouveau  $\text{NH}_4\text{Cl}$  et 720 milliéquivalents de  $\text{HCl}$  sont additionnés pour atteindre à nouveau une légère acidité à pH pas plus bas que 5. Le volume de résine lavé est de  $640 \text{ cm}^3$  après séchage à 507,3 g. Ensuite  $250 \text{ cm}^3$  d'une solution saturée en  $\text{AlCl}_3$  et 83 g d' $\text{AlCl}_3$  anhydre sont agités avec la résine, qui est mise au repos pendant une nuit.

La résine est filtrée à un poids de 563,3 g et la résine essorée est repulpée dans  $\text{NH}_4\text{OH}$  30 %. Après lavage le volume du produit est de  $580 \text{ cm}^3$ .

Environ 500 g de résine sont additionnés à un excès d'une solution à 35 %  $\text{AlCl}_3$ , agités, puis filtrés et séchés sous courant d'azote sec à 446,8 g. La résine sèche est agitée dans  $300 \text{ cm}^3$  de  $\text{NH}_4\text{OH}$  à 30 %. Après lavage soigné pour enlever  $\text{Al}(\text{OH})_3$  externe restant, le volume de résine est de  $450 \text{ cm}^3$ . Chaque  $\text{cm}^3$  contient environ 3,33 millimoles de Al.

50 g de  $\text{LiCl}$  et une saumure saturée en  $\text{NaCl}$  (à basse teneur en Ca et Mg) sont portés à un volume de  $750 \text{ cm}^3$  et réchauffés à  $68 \text{ }^\circ\text{C}$ . Le pH est de 7,75. Après refroidissement pendant 20 heures, la pulpe est chauffée à ébullition et 250 milliéquivalents  $\text{NaOH}$  sont ajoutés lentement à pH 8,5. La résine, un composite  $\text{LiCl}, 2 \text{ Al}(\text{OH})_3$  est filtrée et versée dans un bécher métallique à  $95 \text{ }^\circ\text{C}$  à l'étuve pendant 24 heures. Ensuite 40 g  $\text{NH}_4\text{Cl}$  sont additionnés et réchauffés sous agitation, et 722 milliéquivalents de  $\text{HCl}$  sont additionnés donnant un pH de 5 à  $90 \text{ }^\circ\text{C}$ . La teneur en Al est maintenant de l'ordre de 3,1 millimoles par  $\text{cm}^3$  de résine. On obtient  $470 \text{ cm}^3$  de résine composite.

Un échantillon de  $118 \text{ cm}^3$  de la résine est testé dans une colonne à double enveloppe thermostatée. Une saumure contenant du Li la traverse au débit de  $20 \text{ cm}^3/\text{minute}$  à  $90 \text{ }^\circ\text{C}$  jusqu'à ce que l'effluent ait la même concentration en Li que l'entrée. De l'eau à 60 ppm Li est passée sur la résine au débit de  $3,08 \text{ cm}^3/\text{minute}$  à  $90 \text{ }^\circ\text{C}$ , et l'effluent est collecté.

./.



La première fraction a 50 cm<sup>3</sup> ; toutes les suivantes sont de 10 cm<sup>3</sup>. L'analyse au photomètre de flamme donne les concentrations suivantes, en mg/l Li :

coupe 4 : 740  
coupe 5 : 5000  
coupe 6 : 7650  
coupe 7 : 6800  
coupe 8 : 3266  
coupe 9 : 2450

En collectant les coupes 5, 6 et 7, la teneur moyenne en LiCl est de 3,97 %, soit environ 20 fois celle de la saumure de départ.

Additif : pré-lavage avec une solution de NaCl.

Selon le brevet US 4376100, il subsiste dans la solution d'élution une certaine quantité d'ions alcalino-terreux en provenance de la saumure initiale qui sont piégés dans les interstices de la résine. Ces ions peuvent être éliminés par un lavage avec une solution de NaCl, laquelle n'élue pratiquement pas les ions Li<sup>+</sup>.

Le mode opératoire précédent est complété comme suit (avant le passage de l'eau à 60 ppm Li<sup>+</sup>) :

Une solution saturée NaCl pur est utilisée pour déplacer la saumure d'alimentation restant dans les interstices du composite, au débit de 3,3 cm<sup>3</sup>/minute jusqu'à ce que la dureté totale soit inférieure à 0,002 M.

Un brevet (US Pat 4291001) de REPSHER propose une amélioration de la méthode LEE & BAUMAN consistant à enrichir la solution à traiter (pour en extraire le lithium) au moyen de NaCl ; nos saumures coréennes étant déjà saturées en NaCl, cette amélioration est sans objet dans le cas présent.

./.

1.4. Améliorations portant sur la préparation ou le traitement de l'aluminate de lithium

RETALLACK (US Pat 4251338, 1979) propose de précipiter l'aluminate de lithium en soumettant la solution à traiter à l'électrolyse avec une anode d'aluminium ; la méthode serait applicable à partir de 100 ppm de Li ; mais elle exige une séparation préalable du magnésium. EPSTEIN (1981) propose de redissoudre l'aluminate de lithium (répondant à la formule  $\text{LiAl}_3\text{O}_8$ ) dans HCl concentré, donnant une solution de composition :  $\text{AlCl}_3$  3 moles/l,  $\text{MgCl}_2$  0,25 mole/l,  $\text{LiCl}$  0,47 mole/l,  $\text{Cl}^-$  9,9 mole/l ; une extraction aux solvants (n-hexanol, 2-ethylhexanol, methyl-isobutylicétone) extrait  $\text{AlCl}_3$  et  $\text{LiCl}$ , et une extraction à l'eau conduit à une solution aqueuse de  $\text{LiCl}$ . SCHULTZE en 1983 et 1984 a élaboré deux méthodes de traitement de l'aluminate pour séparer Al et Li, en vue d'obtenir une solution concentrée de  $\text{LiCl}$  ; toutes les deux sont basées sur l'emploi de HCl gazeux. On choisira l'une ou l'autre selon que  $\text{CaCl}_2$  accompagne ou non  $\text{LiCl}$  extrait.

Mode opératoire dans le cas où  $\text{CaCl}_2$  n'accompagne pas  $\text{LiCl}$

La dissolution d'aluminate de Li dans HCl donne une solution contenant 10 ppm à 125 g/l Li, 0,4 à 140 g/l Al, 0 à 360 g/l NaCl, et 0 à 6 moles/l HCl.

Le traitement de cette solution à HCl gazeux jusqu'à 8 à 9,7 N HCl donne un précipité de  $\text{AlCl}_3$  exempt de lithium ; en poursuivant la saturation jusqu'à 11 N HCl on obtient une solution de lithium exempte d'aluminium.

La température de travail sera celle qui résultera de l'addition de HCl, c'est-à-dire entre 50° et 90 °C.

Dans le cas où une partie du lithium accompagne le précipité d' $\text{AlCl}_3$ , on peut réaliser la séparation en lavant ce précipité par HCl 12 N.

./.

Améliorations portant sur le mode de préparation de aluminat de Li

	RETALLACK	EPSTEIN & al. (1981)	SCHULTZE (1983)	SCHULTZE (1984)
Objet de la méthode	Former aluminat de Li à partir de saumure	Traitement de l'aluminat de Li en vue obtenir LiCl seul	Traitement de l'aluminat pour séparer Al et Na de Li	Traitement de l'aluminat obt. à partir eaux géothermales pour obt. LiCl concentré
Mode opératoire	LiAlOx précipité de saumure par électrolyse avec anode Al. Consommation : 11-12 kg Al/kg Li Exige séparation préalable Mg (par Ca(OH) <sub>2</sub> ) 70°, pH 5-6	Pp de LiAl <sub>5</sub> O <sub>8</sub> séparé. - dissolution dans sol HCl qui est concentrée : 2,96 moles AlCl <sub>3</sub> /l 0,25 moles MgCl <sub>2</sub> 0,47 moles LiCl 9,9 moles Cl <sup>-</sup> - Solution soumise à solvants alcools C <sub>5</sub> -C <sub>8</sub> ou MIBK MgCl <sub>2</sub> et LiCl extraits - Stripping à l'eau → les 2 sels. - pH 6,8 - 7, durée 2 h.	- Dissoudre aluminat Li dans HCl - Traiter la sol. à HCl gaz pour pp AlCl <sub>3</sub> , 6 H <sub>2</sub> O et NaCl à conc. 8 - 9,7 HCl → AlCl <sub>3</sub> exempt de Li ; à conc. 11N → solution de Li exempte de Al - Li accompagnant Al enlevé par lavage à HCl 12 N	- Dissol de aluminat dans HCl conc. - Traitement à HCl gaz → pp AlCl <sub>3</sub> , 6 H <sub>2</sub> O recyclé - Distill fract. sol. acide → HCl recyclé - Résidu séché 100° : CaCl <sub>2</sub> /LiCl. - Gros du CaCl <sub>2</sub> enlevé par THF - LiCl dissout sélect. dans THF et récupéré par évapor. THF - Impureté CaCl <sub>2</sub> enlevé en dissolvant résidu dans eau et pp à acide oxalique à 100 °C.
Résultats		- Coprécipitation de Na - Solvant inefficace pour séparer Li de Al et Na - Faible récupération de Li.	Séparation efficace Li-Al	Obtention solution à 330 g/l LiCl à 99,9 % pureté

#### Mode opératoire dans le cas où CaCl<sub>2</sub> accompagne LiCl

La variante consiste à traiter la solution chlorhydrique de LiCl (et CaCl<sub>2</sub>) par distillation fractionnée pour récupérer HCl, et évaporer à sec à 100 °C pour obtenir un résidu CaCl<sub>2</sub>- LiCl. Le gros du CaCl<sub>2</sub> est enlevé par lavage au tétrahydrofurane (THF). LiCl est sélectivement dissout dans le THF et récupéré par évaporation du THF. Si un peu de CaCl<sub>2</sub> accompagne LiCl dans le THF on peut l'enlever en dissolvant LiCl impur dans un minimum d'eau et en traitant la solution à l'acide oxalique à 100 °C. Oxalate de Ca précipite, laissant une solution à 330 g/l LiCl à 99,9 % de pureté.

#### 5. Emploi d'autres extractants minéraux solides

SHEN et WANG (1981) réalisent l'absorption sélective de Li sur du manganate de Li, mais ne fournissent pas de détail sur les modes opératoires. BABA et co-auteurs (1984) utilisent un adsorbant dénommé KW 300, dont la composition est : 2,5 MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, x H<sub>2</sub>O qui n'est pas disponible pour essais ; la présence de Mg dans la saumure semble influencer défavorablement l'extraction.

Trois autres auteurs décrivent l'emploi d'autres adsorbants solides, dont les essais nous paraissent indispensables pour le problème qui nous concerne :

- ABE et HAYASHI (1984) utilisent l'ANTIMONIATE D'ETAIN-IV ;
- OII, MIYAI et KATOH (1986) font appel au bioxyde de manganèse ayant subi une préparation spéciale ;
- ABE avec CHITRAKAR (1987) décrivent les possibilités de l'ANTIMONIATE DE TITANE-IV.

En page 14 un tableau résume les caractéristiques de chaque méthode.



Emploi d'autres extractants minéraux solides

	SIEN & WANG (1981)	BABA & al. (1989)	AMI & HAYASHI (1989)	OBI, MIYAI, KATOH (1986)	AMI & CHITRAKAR (1987)
Produits utilisés	Manganate de Li.	2,5 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · x H <sub>2</sub> O ; AlPO <sub>4</sub> ; Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · 3 SiO <sub>2</sub> ; Al(OH) <sub>3</sub> · NaHCO <sub>3</sub> ; Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · 9 SiO <sub>2</sub> · x H <sub>2</sub> O ; SiO <sub>2</sub> · x H <sub>2</sub> O ; Ti <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> · x H <sub>2</sub> O ; C. acét. ; bentonite.	Antimonate d'étain-IV sur eau de mer réelle (0,16 mg/l Li).	MnO <sub>2</sub> type 8	Antimonate de Ti-IV.
Conditions Opératoires	- Adsorber Li <sup>+</sup> sur MnO <sub>2</sub> et chauffer à 560 °C - Li <sup>+</sup> strippe par HCl 0,2-N qui remplace Li <sup>+</sup> par H <sup>+</sup> et laisse sites spécif. à Li <sup>+</sup> .	pas d'indications	- Antim. de SnIV prep. par hydrolyse SbCl <sub>5</sub> , puis mélange avec sol. SnCl <sub>4</sub> à 80 °C ; pp filtré, lavé séché 60°, moulu à 100-200 mesh - Sépar. Li à 98 - 100 % - Elution à 150 cc HNO <sub>3</sub> 10 M rdt 93 %.	- Equilibre après 7 jours d'agitation - Elution atteint 90 % après 1 h, et 95 % après 24 h - Stabilité suffisante pour maintenir une activité de 60 % après 65 cycles de traitement à solution HCl.	- Vitesse d'adsorption lente à 30° (1 semaine) plus rapide à 90° (10 h) - Capacité 0,09 meq/g 90 °C - Taux d'enrichissement : 3200 (mer) à 52/167 (eaux géotherm.) - Adsorptions Li de sol. 10 <sup>-3</sup> M était 65 % sans K, Ca, Mg ; à 20 % en pré- sence de ces sels. - Extract. Li de 91 eau mer sur 1 g Antim. de Ti. - Elution par HNO <sub>3</sub> 0,01M à 0,1 M.
Résultats annoncés	- 30 cycles effectués sans baisse d'efficacité - sélectivité élevée - capacité : 1,8 - 1,9 meq/g.	- Sur solutions à 20 ppm Li, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · 3 SiO <sub>2</sub> : 70 % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · 9SiO <sub>2</sub> · xH <sub>2</sub> O : 66 % 2,5MgO, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · xH <sub>2</sub> O : 56 % - Extraction réduite par Ca, Mg, BO <sub>3</sub> , Cl <sup>-</sup> , MgCl <sub>2</sub> .	- T d'enrichis. sur eau de mer 1,08 à 5,10 <sup>3</sup> (1 sem.) en batch). - sur colonne de 1 g antim. Sn : débit 12 cm <sup>3</sup> /h, 91 eau de mer traitée ; récup. 99 % dans 600 cc effluent	- K <sub>d</sub> (Li) > 50.000 mL/g capacité : 3 à 6 mg/l K <sub>d</sub> Li/Ka Na 2900 K <sub>d</sub> Li/Kd Ca 440 - Fact. de concentration p. Li : 26000 L/kg. - Retient aussi Na, Mg, Ca.	- Taux d'enrichissement 1° par rapport à autres ions ont été établis : Mg 1430/1,9/5,3 Ca 488/2,0/7,27.

### 1.51. Extraction du lithium par l'ANTIMONIATE D'ETAIN

#### Mode opératoire

Notons en préambule que ce mode opératoire, de même que celui qui sera décrit au § 1.53. exige la manipulation de produits sensibles à l'eau et à l'humidité, ce qui impose la prise des précautions d'usage (protections individuelles, travaux sous hotte, etc ...).

#### Préparation du réactif

Le pentachlorure d'antimoine est préhydrolysé avec une quantité égale d'eau déminéralisée en vue d'éviter la précipitation partielle d'acide antimonique dans les étapes futures. La solution 3,9 M de chlorure d'antimoine ainsi obtenue est mélangée avec une solution de tétrachlorure d'étain 4,5 M à 80 °C. Le mélange de solutions est immédiatement hydrolysé dans 50 fois son volume d'eau déminéralisé vers 100 °C. Le précipité blanc est maintenu dans l'eau-mère pendant la nuit, puis filtré et lavé à l'eau sur une essoreuse (environ  $70 \text{ s}^{-1}$ ) jusqu'à ce que le pH de la solution surnageante soit supérieur à 1,5. Après séchage à 60 °C, le produit est broyé et tamisé à 100-200 mesh. La fraction recueillie est relavée à l'eau pour enlever les particules les plus fines (et est éventuellement "conditionnée" par  $\text{HNO}_3$  dilué et l'eau déminéralisée).

#### Extraction du lithium

##### Opération en "discontinu"

Le produit ("Sn SbA") est tout d'abord mis sous sa forme sodée (pour éviter la modification du pH de l'échantillon de solution à traiter) en faisant passer une solution 0,1 M en NaCl sur l'adsorbant dans une colonne jusqu'à ce que la concentration en ions  $\text{Na}^+$  reste constante à la sortie.

"L'enrichissement" en ions  $\text{Li}^+$  est mesuré en mettant, en bécher, en contact une quantité donnée de produit adsorbant avec des quantités croissantes de solution. On opère à 30° avec agitation intermittente. Une semaine est nécessaire pour atteindre l'équilibre. L'emploi d'une solution 0,1 M de  $\text{HNO}_3$  (au maximum 50 cm<sup>3</sup> pour 0,5 g de Sn SbA) permet d'éluer  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  ( $\text{Mg}^{++}$ ,  $\text{Ca}^{++}$  ?) ; pour éluer  $\text{Li}^+$  il convient d'utiliser 150 cm<sup>3</sup> de  $\text{HNO}_3$  10 M.

./.

Opération en continu. sur colonne

(Les quantités ci-dessous sont rapportées à 1 g de Sn SbA).

La solution à traiter alimente en continu le haut d'une colonne contenant 1 g de Sn SbA à un débit de 0,2 cm<sup>3</sup>/minute, et l'on suit la concentration en Li<sup>+</sup> dans l'effluent tous les 5 cm<sup>3</sup>. Après lavage à l'eau, le lithium adsorbé est élué par HNO<sub>3</sub> 10 M.

On mesurera ainsi :

le coefficient distribution :  $K_d = \frac{\text{qté Li dans l'adsorbant}}{\text{qté Li dans la solution}} \times \frac{\text{cm}^3 \text{ solution}}{\text{g d'adsorbant}}$

les facteurs de séparation :  $\alpha(\text{Li/Na}) = \frac{K_d(\text{Li}^+)}{K_d(\text{Na}^+)}$ ,  $\alpha(\text{Li,K})$ ,  $\alpha(\text{Li, Mg})$ ,  $\alpha(\text{Li, Ca})$

le taux d'enrichissement :  $\mathcal{E} = \frac{\text{concentration du Li adsorbé (méq/g)}}{\text{concentration du Li en solution (meq/cm}^3\text{)}}$

le facteur d'enrichissement :  $f = \frac{\text{rapport Li}^+/\text{Na}^+ \text{ dans l'adsorbant}}{\text{rapport Li}^+/\text{Na}^+ \text{ dans la solution}}$

Théoriquement la capacité d'adsorption du Sn SbA est de l'ordre de 1,4 - 1,6 mg Li/g.

52. Extraction du lithium par un adsorbant à base d'oxyde de manganèse

Mode opératoire de la préparation du réactif

100 g de bioxyde de manganèse sont immergés dans 2 litres d'une solution 1M d'hydroxyde de lithium (1M), agités une semaine à température ambiante et filtrés. Le bioxyde contenant le lithium est chauffé à 600 °C pendant 4 heures. Dans le but d'enlever les ions lithium, le solide est lavé par HCl 0,1M (0,4M ?) par décantation jusqu'à ce que la concentration en Li dans la liqueur surnageante soit inférieure à 1 ppm.

./.

La plupart des ions  $\text{Li}^+$  ont pu être enlevés après 7 décantations successives ; la teneur en  $\text{Li}^+$  du solide est passée à moins de 0,03 %. Le précipité est filtré, lavé à l'eau et séché à 70 °C. Le produit est considéré en tant que  $\text{HMnO}$ .

$\text{HMnO}$  granulé a été préparé en utilisant du polyacrylic hydrazide (PAH) comme liant. Le bioxyde de manganèse traité (5 g) et 10 cm<sup>3</sup> d'une solution aqueuse à 5 % de PAH sont malaxés ensemble et séchés à 60° une nuit. Le solide est broyé et tamisé (42-100 mesh). L'échantillon est lavé avec HCl 0,1 M pour enlever les ions  $\text{Li}^+$  puis séché.

#### Modes opératoires pour l'extraction du lithium

En discontinu un poids connu d'adsorbant est immergé dans un volume connu de saumure (par exemple : 10 g d'adsorbant dans 300 cm<sup>3</sup> de saumure) puis agités pendant une semaine à température ambiante (NB : éviter l'agitation magnétique qui broie les grains d'adsorbant). On détermine ensuite la concentration restante dans la saumure traitée. L'élution du lithium est pratiquée en agitant l'adsorbant dans HCl  $\approx$  0.05M pendant quelques heures. Concentrations, durées et quantités de HCl sont à mettre au point.

En colonne : la saumure traverse une colonne contenant un poids déterminé d'adsorbant. Ensuite la colonne est lavée à l'eau, puis le lithium est élué par HCl dilué.

On dosera (dans la saumure traitée et l'éluat) non seulement Li, mais aussi Na, K, Mg, Ca qui peuvent également être retenus. La littérature indiquera en effet :

$K_d$  : Li : > 50.000      Na : 17      K : 14      Ca : 113  
 $\alpha$  (Li/Na) : > 2900  
 $\alpha$  (Li/Ca) : > 440

La capacité (à mesurer) semble se situer entre 2 et 3 mg Li/g d'adsorbant, voire même, selon les conditions d'essai, 6,3 mg/g. Le taux d'enrichissement calculé par rapport à l'eau de mer (0.19 ppm Li) se situerait vers 26000. Les capacités mesurées sur colonne pourraient se situer comme suit : Li 2 mg/g, Na 1,7 mg/g, K 0.2 mg/g, Mg 2.0 mg/l (Ca 2.4 mg/g) et sont à confirmer.

./.



### 1.53. Extraction du lithium par l'ANTIMONIATE DE TITANE

#### Mode opératoire de la préparation de l'adsorbant

16 cm<sup>3</sup> d'une solution 4M de chlorure d'antimoine-V, obtenue en hydrolysant SbCl<sub>5</sub> avec de l'eau déminéralisée en vue d'éviter la précipitation partielle d'acide antimonique, sont mélangés avec 24 cm<sup>3</sup> d'une solution 4M de tétrachlorure de titane-IV à 60 °C. Le mélange de solutions est immédiatement hydrolysé dans 960 cm<sup>3</sup> d'eau à 60 °C. Le précipité obtenu est maintenu dans son eau-mère pendant une nuit, filtré et lavé à l'eau froide en utilisant une essoreuse à 10.000 min<sup>-1</sup> jusqu'à ce que le pH de la solution surnageante est supérieur à 1,5. Le produit obtenu est séché à 60° pendant 4 jours, broyé et tamisé à 100-200 mesh (150-75 µm) ; l'échantillon est lavé à l'eau froide pour enlever les fines particules adhérentes, et traité avec une solution 1M HNO<sub>3</sub> jusqu'à absence de Cl<sup>-</sup> et Na<sup>+</sup>. Finalement l'échantillon est relavé à l'eau et séché à l'air, à la température ambiante.

Pour opérer en discontinu les ions H<sup>+</sup> sont remplacé par des ions Na<sup>+</sup> pour éviter une modification du pH dans la saumure en cours de traitement . Une solution 0,1M NaNO<sub>3</sub> est chargée en continu au sommet d'une colonne remplie d'adsorbant jusqu'à ce que la différence en concentration en Na<sup>+</sup> entre l'entrée et la sortie devienne négligeable.

#### Mode opératoire de l'extraction du lithium

En discontinu : un poids donné d'adsorbant est mis en contact de la saumure à traiter à différentes températures. L'équilibre est atteint en une semaine à 30 °C, en 10 heures à 90 °C. La capacité semble ressortir à 0,6 mg Li/gramme d'adsorbant.

Il importe de mesurer cette capacité en présence de Na, K, Mg, CA, qui pourraient avoir une influence négative sur celle-ci (surtout K).

./.

En continu : la saumure à traiter est admise en haut d'une colonne d'adsorbant dans sa forme sodique. On détecte le lithium à la sortie par dosage des fractions successives prélevées. Après essai la colonne est lavée à l'eau, puis  $\text{Li}^+$  est élué avec une solution 0.01M  $\text{HNO}_3$ . Au lavage, les ions  $\text{Na}^+$  retenus sont élués. La pratique des aliquotes successives est à appliquer pour déterminer les conditions d'élution du  $\text{Li}^+$  (durée, volume, concentration  $\text{HNO}_3$ , etc ...).

La rétention du Li sur colonne se pratique à 90 °C, de même que l'élution pour laquelle  $\text{HNO}_3$  est plutôt à utiliser à la teneur 0,1M.

#### 1.6. Extraction du lithium par des résines échangeuses d'ions organiques

RILEY et TONGUDAI (1964) se servent d'une résine (ZEO-KARB 225 cationique) pour déterminer les teneurs en  $\text{Li}^+$  dans les eaux marines, mais sans aucune préoccupation de concentration ; KOYANAKA et YASUDA (1977) extraient le lithium de l'eau de mer avec une résine RETARDION 11A-8, mais leur procédé est très sensible à la présence de magnésium, qui fait chuter la proportion de lithium extraite à 10 %. MEYER-STEINBERG imaginent un procédé basé sur celui de RILEY et TONGUDAI sur une eau de mer concentrée par évaporation solaire, mais ce procédé renferme des erreurs manifestes (tableau récapitulatif en page 20).

Finalement l'application de résines organiques sera limitée à l'emploi qui en est fait au § 13, en combinaison avec l'hydroxyde d'aluminium.

#### 1.7. Extraction du lithium à l'aide de solvants organiques

GOODENOUGH (1963) dans deux brevets (US Pat. 3307922 et 3306712) extrait directement le lithium contenu dans des saumures de  $\text{CaCl}_2$  en opérant avec des alcools ou des cétones aliphatiques. NELLI & ARTHUR (1966) dans un brevet (US Pat 3537813) forme un tétrachloroferrate de lithium extractible dans un solvant aliphatique. De surcroît des chélatants purement organiques ont été proposés : le dipivaloylméthane a été proposé par GUTHER & HAMMOND en 1956, des  $\beta$ -cétones fluorées, par SEELEY & BALDWIN en 1976, et enfin des éthers-couronnes par l'équipe de BARTSCH en 1981 (tableau récapitulatif en page 21).

./.

Emploi direct d'échangeurs d'ions organiques

	RILEY & TONGUDAI (1964)	KOYNAKA & YASUDA ( 1977)	MEYER-STEINBERG (1976)
Objet du procédé	Analyses des teneurs Li dans eaux	Extraction $\text{Li}^+$ de eau de mer.	Extraction $\text{Li}^+$ de eau de mer après concentration par évaporation solaire.
Résine utilisée	ZEO-KARB 225 cationique.	RETARDION 11A-S	DOWEX 50-X16
Mode opératoire	Elution avec HCl 0,5 N : élue $\text{Li}^+$ avec $\text{Na}^+$ .	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 20 g de résine sont nécessaires pour retenir 20 % du Li</li> <li>- pour éluer 100 % du Li retenu, 20 cm<sup>3</sup> de mélange alcool/eau 1/1 ou 60 cm<sup>3</sup> d'eau sont nécessaires</li> <li>- taux de conc. augmente si mélange alcool/eau plus riche en alcool, mais limité à 5 ou 10 même avec alcool pur.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Concentrer eau de mer en bassins solaires 500.000 x ;</li> <li>- Passer les 2/10<sup>6</sup> restants de solution sur la résine</li> <li>- Éluer par HCl dilué</li> <li>- Évaporer la sol. obtenue → LiCl cristallisé.</li> </ul>
Résultats	Dans eau de mer à 35 g/l salinité : 183 µg/l $\text{Li}^+$ .	Taux de conc. de 30 et on atteint 4 mg/l $\text{Li}^+$ Mais proportions Li adsorbée diminue si la salinité augmente, et tombe à 10 % si [Mg] = celle de l'eau de mer.	Procédé inapplicable (nombreuses erreurs) <ul style="list-style-type: none"> <li>- comment récupérer 2/10<sup>6</sup> solution ?</li> <li>- ignorance des diagrammes de solubilité avec et sans <math>\text{Li}^+</math></li> <li>- on veut concentrer des solutions de HCl par évaporation solaire.</li> </ul>

Extraction Li par solvants

	GOODENOUGH (Août 63)	GOODENOUGH (Déc. 63)	NELLY & ARTHUR (1966)	DIPYR-METHANE (1956)	$\beta$ -DICTYONES (1976)	CROWN-ETHERS (1981)
Application	Saunures à 39 % CaCl <sub>2</sub> 110 ppm Li	Saunures à 42 % CaCl <sub>2</sub> 39 ppm Li	Billets à 760 ppm Li 1829 ppm Li, 839 ppm Li 7,8 % Mg, 2,4 % SO <sub>4</sub>	Extraction à fins d'analyse de Li en présence Na, Ca, K ; sol. 0,5 à 1N Li.	Solutions 0,5FM - 0,1M LiCl en présence 1 M KCl.	Solutions comparatives 0,25 M NaCl.
Solvants proposés	Alcools C <sub>1</sub> à C <sub>4</sub> Cétones aliph. C <sub>2</sub> à C <sub>6</sub> présence NH <sub>3</sub> : 8-99 %	Alcools C <sub>1</sub> à C <sub>4</sub> Cétones aliph. C <sub>2</sub> à C <sub>6</sub> présence urée : 10-99 %	CCl <sub>4</sub> dans ester, cétone, éther ou alcool Séparation Li/Al : 1BP benzène, H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	Solution 0,1 % DPM dans éther	HEMOD - triocylphosphine éther	Sol. 0,009 M crown éthers dans chloroforme ou dibrométhane
Modes opératoires	20 cc brine + 90 cc butanol + 9,9 g NH <sub>3</sub> - 25° - 1,5 h T : 0 - 25 °C pH : 2 - 7 solvant/saunure : 1-3/1	50 cc brine 160 cc n-butanol 23,2 g urée 25 °C - 2 h T : 20 - 30 °C solvant/brine : 1-3/1	8 brine + 127 cc CCl <sub>4</sub> conc. : 1% LiCl 25 % 90 cc brine extraits par 200 cc DMS en 2 étapes Lavages à l'eau Stripping à l'eau Extraction Fe : solution → 3 M NaCl puis 90 cc sol. en contact de 50 cc solvant (32 % 1BP, 18 % ester phos. 50 % C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> ) puis stripping à l'eau.	Extraction par solvant, sans aucune précision. Stripping : aucune précision (en présence HCl) Recyclage DPM : nul	Extraction liq/liq : pH = 9 HEMOD dans benzène 0,1 M, 10PS dans benzène : 0,1 - 0,5 M Dodecane - benzène Stripping : par HCl 0,15 M	
Résultats	Extraction de 5-20 % Li par cycle. Effet NH <sub>3</sub> est de réduire extraction Ca. Pertes solvants non mesurées.	Taux extraction non calculable. Effet urée est de réduire extraction Ca. Pertes solvants non mesurées.	[Li] de 22,5 à 11 ppm ou de 1600 à 6 ppm. Dans sol. stripping : [Li] de 0,27 ou 0,41 %.	Faible extract. Li : 17 à 29 %. Interférences Mg et Ca non connues.	[Li]org = 300 avec HEMOD [Li]liq Sélectivité faible % Mg et Ca. 2 étapes : 94 % extract.	



### 17.1. Extraction du lithium par des alcools ou des cétones aliphatiques

L'emploi des produits suivants est proposé : alcools aliphatiques en C<sub>3</sub> à C<sub>6</sub>, cétones en C<sub>4</sub> à C<sub>8</sub>.

#### Mode opératoire

Le ratio en volume solvant/saumure se situe vers 2 (pour des saumures à 40 ou 115 ppm Li). la température à 25 °C, la durée d'extraction à 1,5-2 heures. Le premier brevet comporte une addition de 5 à 40 % d'ammoniac (qui dans le cas de nos saumures va occasionner un précipité de Mg(OH)<sub>2</sub> ; le second brevet comporte une addition de 10 à 40 % d'urée ; ces deux additifs ont pour but d'éviter l'extraction simultanée de calcium. Il convient évidemment de s'assurer de l'effet de ces additifs dans le cas de nos saumures magnésiennes : l'urée se dissout-elle ? quelle est son effet sur le magnésium ? comment s'extrait le magnésium ? le lithium s'extrait-il. et à quel taux ?

### 17.2. Extraction du lithium sous forme de son tétrachloroferrate

La méthode décrite s'applique à des saumures à 7-8 % Mg, 2-3 % SO<sub>4</sub> et contenant 760 à 1820 ppm Li ; le procédé abaisse ces teneurs en Li à 11, voire 6 ppm.

#### Mode opératoire

3 litres de saumure sont additionnés de 127 cm<sup>3</sup> de FeCl<sub>3</sub> à 42° Bé et 10 cm<sup>3</sup> d'acide chlorhydrique 25 %. On "simule" une extraction en 7 étages sur 300 cm<sup>3</sup> de ce mélange à l'aide de 200 cm<sup>3</sup> de solvant (par exemple diisobutylcétone). 9, 7, 5 1/2 et 4 cm<sup>3</sup> FeCl<sub>3</sub> à 42° Bé sont additionnés à chacune des phases aqueuses quittant les étages 7, 6, 5 et 4.

Lavage : dans une simulation de 4 étages de lavage, 350 cm<sup>3</sup> d'extrait ci-dessous sont traités par 35 cm<sup>3</sup> d'eau.

./.

Stripping : en simulant 5 étages de lavage à contre-courant, 300 cm<sup>3</sup> de l'extrait ci-dessus sont mis au contact de 60 cm<sup>3</sup> d'eau de stripping.

La quantité de FeCl<sub>3</sub> ajoutée à la saumure est à ajuster de façon que le rapport molaire Fe/Li soit de 1/1 (ou plus).

Recyclage de FeCl<sub>3</sub> : 1500 cm<sup>3</sup> de liqueur "strippée" (contenant, dans l'exemple du brevet 0,41 % Li et 3,84 % Fe) sont additionnés de 263 g NaCl de façon à devenir 3M en NaCl. En simulant 6 étages d'extraction à contre-courant, 40 cm<sup>3</sup> de cette solution sont additionnés de 50 cm<sup>3</sup> d'un mélange de solvants composé de :

- 32 % de tributylphosphate
- 18 % de di-2-éthylhexylphosphoric acide
- 50 % de benzène (en volume)

Le stripping de cet extrait est effectué par simulation de 4 étages à contre-courant, en mettant 60 cm<sup>3</sup> du solvant ci-dessus au contact de 20 cm<sup>3</sup> d'eau.

### 17.3. Extraction du lithium par le dipivaloylméthane

La méthode au DPM a été testée par ses auteurs dans des solutions 0,5-1M en lithium, soit contenant 3,5 à 7 g/litre Li, à côté de 11 g/l Na et 39 g/l K. On ignore donc tout de l'influence de Mg et de Ca sur la méthode.

#### Mode opératoire

La stoechiométrie (théorique) est de 1 mole de DPM par mole de Li, soit 26,5 g DPM/gramme lithium. Le DPM est engagé en solution 0,1M dans l'éther. Il convient de mettre au point le mode opératoire (durée, nombre d'extractions, pH, etc ...) ainsi que le mode opératoire du stripping (lequel semble s'effectuer en présence de HCl), car aucun détail n'est donné dans la littérature.

#### 17.4. Extraction du lithium par des $\beta$ -dicétones fluorées

Parmi les 3  $\beta$ -dicétones fluorées citées dans la littérature, une seule est commercialisée dans le catalogue ALDRICH : il s'agit de la :

1,1,1,2,2,3,3-heptafluoro-7,7-diméthyl-4,6-octanedione (HFDMOD).

##### Mode opératoire

L'extraction s'effectue avec une solution de composition :

HFDMOD : 0,2 M

Triocetylphosphine oxyde : 0,1 à 0,5 M

solvant : benzène, ou mieux : dodécane

Les quantités de HFDMOD à engager sont telles que le rapport molaire HFDMOD/Li soit de 3 à 1, soit en pratique 128 g HFDMOD/gramme Li.

Le pH de la solution à traiter est à ajuster aussi haut que possible : 8,3 - 9,0. Température (probablement ambiante) et durée d'extraction sont à définir.

Le stripping du lithium de la phase organique se fait en milieu HCl 0,1 à 0,2 M, et il semble que la quantité soit telle que l'acidité corresponde à la teneur en lithium présente dans la phase organique.

L'incertitude majeure de la méthode semble se situer au niveau de la sélectivité vis-à-vis du calcium et du magnésium, comme en témoignent les facteurs de séparation (définition au § 15.1) :

$$(Li, Mg) = \frac{K_d(Li)}{K_d(Mg)} = 0,019$$

$$(Li, Ca) = \quad \quad \quad 0,067$$

alors que ces valeurs sont de 1300 et 3800 dans le cas de Na et K.

./.

### 17.5. Extraction du lithium par les éthers-couronnes

Les éthers-couronnes citées dans les travaux de BARTSCH, en particulier la 14 C 4, ne sont pas disponibles commercialement. On ne pourra donc faire aucune tentative de ce côté.

### 2. Liste des produits chimiques à acheter (avec références ALDRICH)

#### Sels de lithium :

Lithium chloride 21323-3	500 g	247,50
Lithium hydroxide 21282-2	500 g	160,30

#### Sels d'aluminium :

Aluminium acétate basique 28982-5	500 g	99,00
Aluminium chloride 99 % 23705-1	500 g	225,00
Aluminium chloride hexahydrate 23707-8	500 g	137,70
Aluminium nitrate nonahydrate 23797-3	100 g	55,00
Aluminium potassium sulfate dodecahydrate 23708-6	500 g	274,70
Aluminium sulfate octahydrate 98 % 22761-7	500 g	222,80

#### Résines échangeuses d'ions :

AMBERLYST A-26 ion-exchange resin 21642-9	250 g	212,80
AMBERLYST A-27 ion-exchange resin 21643-7	250 g	148,80
AMBERLITE IRA-400 (Cl) ion-exchange resin 24766-9	100 g	101,80
AMBERLITE IRA-401 S ion-exchange resin 21655-0	100 g	187,00
AMBERLITE IRA-900 ion-exchange resin 21658-5	100 g	59,10
AMBERLITE IRA-68 (à voir chez ROHM & HAAS)		
DUOLITE A-340 ion-exchange resin 33381-6	100 g	122,40

#### Sels minéraux :

Antimony pentachloride 21517-1	250 g	206,60
Tin IV chloride 20893-0	250 g	142,90
Manganese (IV) oxide, activated, 21764-6	100 g	266,00

./.



Manganese (IV) oxide, activated, black, 22432-4	100 g	164,50
Titanium-IV-chloride 99,9 % 20856-6	200 g	60,40
Fer-III chlorure en sol. aqueuse à 41 % (cat. PROLABO : 24 212.298)	1 l	58,10

Solvants organiques :

Tetrahydrofuran 99 % 17881-0	1 l	95,00
1-propanol 99 % 11003-5	1 l	77,70
2-propanol 99 % 32047-1	1 l	86,00
1-butanol 99 % B 8590-0	1 l	60,00
2-butanol 99 % B 8591-9	1 l	70,00
2-methyl-1-propanol 13308-6	1 l	77,70
2-methyl-2-propanol B 8592-7	1 l	69,30
1-pentanol 99 % 13897-5	500 ml	62,10
2-pentanol 98 % P 801-7	250 ml	68,40
(3-pentanol 98 % P 802-5	100 g	166,60)
2-methyl-1-butanol 99 % 13305-1	250 ml	42,40
2-methyl-2-butanol 99 % 15246-3	500 ml	70,50
3-methyl-1-butanol 98 % M 3265-8	250 ml	75,00
(3-methyl-2-butanol 98 % 11094-9	100 g	143,60)
(neopentyl alcohol 99 % N 720-6	100 g	160,20)
1-hexanol 98 % H 1330-3	500 ml	55,00
(2-hexanol 99 % 12857-0	100 g	227,50)
(3-hexanol 99 % H 1240-4	100 g	169,50)
2-methyl-1-pentanol 99 % 21401-9	250 ml	60,10
(2-methyl-2-pentanol 99 % 11112-0	25 g	346,60)
(2-methyl-3-pentanol 99 % 12997-6	50 g	707,00)
(3-methyl-1-pentanol 99 % 11111-2	5 g	178,50)
(3-methyl-2-pentanol 99 % 11113-9	50 g	615,20)
3-methyl-3-pentanol 99 % M 6690-0	250 ml	239,70
(4-methyl-1-pentanol 97 % M 6695-1	25 g	420,80)
4-methyl-2-pentanol 99 % 10991-6	1 l	64,80

./.

(2,3-dimethyl-2-butanol 99 % 12924-0	25 g	480,20)
(3,3-dimethyl-1-butanol 99 % 18310-5	50 g	617,70)
(3,3-dimethyl-2-butanol 97 % 13682-4	100 g	260,60)
2-ethylhexanol 99 % - E 2916.8	500 ml	40,30
	$\Sigma =$	5 808,-
	sans ( ) $\Sigma =$	1314,-
2-pentanone 97 % P 810-6	500 ml	126,00
3-pentanone 95 % 12760-4	500 ml	60,80
3-methyl-2-butanone 99 % 23861-9	250 ml	77,70
(2-hexanone 99 % 10300-4	100 g	265,60)
(3-hexanone 98 % 10302-0	100 g	564,10)
(2-methyl-3-pentanone 97 % 10870-7	25 g	468,70)
(3-methyl-2-pentanone 99 % M 6700-1	5 g	147,60)
4-methyl-2-pentanone 99,5 % M 6710-9 MIBK	500 ml	38,50
pinacolone 98 % (3,3 dimethyl-2-butanone) P 4560-5	100 g	86,40
2-heptanone 98 % 12336-6	100 ml	43,50
3-heptanone 98 % H 315-1	100 ml	79,20
4-heptanone 98 % 10174-5	100 g	49,50
(2-methyl-3-hexanone 99 % 10794-8	25 g	646,90)
5-methyl-2-hexanone 99 % 11025-6	100 g	57,40
2,4-dimethyl-3-pentanone 98 % 13686-7	100 g	61,20
(4,4-dimethyl-2-pentanone 99 % 13687-5	25 g	705,60)
(2-octanone 98 % 0-470-9	25 g	90,00)
3 octanone 99 % 13691-3	100 g	122,00
(2-methyl-3-heptanone 99 % 10312-8	25 g	167,00)
5-methyl-3-heptanone 99 % 10940-1	250 ml	32,40
2,6-dimethyl-4-heptanone 80 % 10999-1 (disponible)	500 ml	45,70
		./.

Benzène (p. mémoire)		
Ether éthylique (p. mémoire)		
Dodecane 99 % D 22110-4	500 ml	277,00
	$\Sigma$ =	4 212,80
	$\Sigma$ sans ( ) =	1 157,30

Produits organiques

urée (p. mémoire)

Tributylphosphate (disponible)

Bis (2 ethylhexyl)hydrogenphosphate 97 % 23782-5	100 g	223,90
2.2.6.6-tetraméthyl-3.5-heptanedione 95 % 15575-6 (dipivaloyiméthane)	25 g	450,50
2.2-diméthyl-6.6.7.7.8.8.8-heptafluoro- 3.5-octanedione 98 % (HFD.MOD) 17516-1	25 g	555,80
Triocetylphosphine oxide (TOPO) 99 % 22330-1	2x25g	329,20
	$\Sigma$ =	1559,4
	$\Sigma$ total =	14 632,60
	$\Sigma$ sans ( ) =	7 083,10

3. Conclusions

Concernant l'extraction du lithium des saumures coréennes (où il s'y trouve à la teneur de 65, voire 130 ppm si on concentre la saumure) on essaiera donc les méthodes suivantes :

- Extraction du lithium par son aluminat
  - essai de la méthode originale
  - variante en utilisant l'aluminium métallique
  - combinaison aluminat de lithium/résine échangeuse d'ions
  - traitement de l'aluminat de lithium à HCl gazeux.
  
- Essais d'autres extractants solides :
  - antimonat d'étain
  - adsorbant préparé à partir de  $MnO_2 \gamma$
  - antimonat de titane
  
- Extraction par des solvants organiques :
  - extraction directe par des alcools ou des cétones aliphatiques
  - extraction du tétrachloroferrate de lithium
  - extraction par le dipivaloylméthane
  - extraction par le HFDMOD

Ne seront pas testées les méthodes basées sur :

- le grossissement artificiel ou la pelletisation de l'hydroxyde d'aluminium ;
- l'obtention de l'aluminat de lithium par électrolyse avec anode d'aluminium ;
- l'essai de manganat de lithium ou d'adsorbant à base d'aluminat de Mg ;
- l'extraction directe du lithium au moyen de résines échangeuses d'ions ;
- l'extraction par formation de chélates avec les éthers-couronnes.

Département Recherche



R. ZURBACH

Le Chef du Département  
Recherche



P. LEDUC