Journal of Environmental Science International
24(5); 641~646; May 2015

pISSN: 1225-4517 eISSN: 2287-3503
http://dx.doi.org/10.5322/JESI.2015.24.5.641

ORIGINAL ARTICLE

수중의 리튬 이온 회수를 위한 새로운 흡착제인 SAN-LMO 비드의 제조

감상규 · 박정민[1)] · 이민규[1)*]
제주대학교 환경공학과, [1)]부경대학교 화학공학과

Adsorption Characteristics of Lithium Ions from Aqueous Solution using a Novel Adsorbent SAN-LMO Beads

Sang-Kyu Kam, Jeong-Min Park[1)], Min-Gyu Lee[1)*]
Department of Environmental Engineering, Jeju National University, Jeju 690-756, Korea
[1)]Department of Chemical Engineering, Pukyong National University, Busan 608-739, Korea

Abstract

In order to recover lithium ions from aqueous solution, a novel SAN-LMO beads were prepared by immobilizing lithium manganese oxide (LMO) with styrene acrylonitrile copolymers (SAN). The optimum condition for synthesis of SAN-LMO beads was 5 g of LMO and 3 g of SAN content. The characterization of the prepared SAN-LMO beads by SEM and XRD were confirmed that LMO was immobilized in SAN-LMO beads. The removal and the distribution coefficient of lithium ions decreased with increasing lithium ion concentration and solution pH. Even when the prepared SAN-LMO beads were reused 5 times, the leakage of LMO and the damage of SAN-LMO beads was not observed.

Key words : Adsorption, Immobilization, Lithium, Lithium manganese oxide (LMO), Styrene acrylonitrile copolymer (SAN)

1. 서 론

전 세계적으로 매장량이 극히 적은 희귀 금속 중 하나인 리튬은 2차 전지, 항공기용 경합금의 원료, 핵융합 발전용 연료 등의 여러 분야에서 사용되면서 그 수요가 증가하고 있다. 이러한 리튬의 급격한 수요 증가에 비하여 육상자원은 세계 매장량이 약 400만 톤에 불과하나, 해수 중에 녹아 있는 리튬의 농도는 0.17 mg/L로 매우 낮지만 바다 전체로부터 회수할 수 있는 양은 2,300억 톤에 달하는 엄청난 양이다. 세계 각국에서는 해수 중에 존재하는 리튬 이온을 회수하는 연구에 대한 관심이 높아지고 있다(Chitrakar 등, 2001).

수중에 존재하는 리튬 이온과 같은 유용 금속을 회수하기 위해서 공침법(Yanagase 등, 1983), 용매추출법(Kim 등, 2003) 및 흡착법(Seron 등, 1996)이 사용되고 있으며, 이러한 방법 중 흡착법은 공정이 간단하고, 운전이 용이하여 널리 사용되고 있다. 일반적으로 흡착제로는 활성탄, 제올라이트, 이온교환수지 및 무기화합물 등이 사용되고 있다. 본 연구자들은 선행연구에서 리튬 이온을 회수하기 위해 야자계 활성탄을 사용한 경우에 리튬 이온의 흡착량이 10.6 mg/g(Kam 등, 2014a), 제올라이트 3A를 사용한 경우에는 17.0 mg/g(Park 등, 2013),

Received 7 December, 2014; **Revised** 3 March, 2015;
Accepted 2 March, 2015
***Corresponding author** : Min-Gyu Lee, Department of Chemical Engineering, Pukyong National University, Busan 608-739, Korea
Phone: +82-51-629-6435
E-mail: mglee@pknu.ac.kr

© The Korean Environmental Sciences Society. All rights reserved.
This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

이온교환수지인 CMP28를 사용한 경우에는 16.97 mg/g (You와 Lee, 2014b)인 결과를 얻었다. 특히 무기화합물인 리튬망간산화물(LMO, lithium manganese oxide)을 사용한 경우에는 리튬 이온의 흡착량이 27.21 mg/g (You 등, 2013)으로 다른 흡착제보다 상당히 높은 흡착량을 보였으며, 리튬 이온에 대한 선택성을 가지는 것을 확인하였다. 그러나, LMO와 같은 흡착제는 미세한 분말 형태로 사용되기 때문에 흡착공정에서 유출될 수 있고, 컬럼에 충진하여 사용하는 경우 압력강하가 일어나는 문제가 있다(Han 등, 2012; Ma 등, 2011).

이러한 문제를 해결하기 위해 Han 등(2012)은 agar에 LMO를 고정화한 비드를 제조하여 사용한 경우에 압력강하를 줄일 수 있다고 하였으며, Onodera 등(1990)은 리튬 이온을 제거하는 컬럼 연구에서 분말 LMO를 그냥 사용하는 경우보다는 silica bead 내에 LMO를 함침시킨 비드를 사용한 경우에 압력강하를 줄일 수 있었다고 하였다. Ma 등(2011)은 피치 바인더를 사용하여 우레탄 폼에 LMO를 부착시켜 멤브레인 형태로 고정화하여 리튬 이온을 제거하는 연구에서 LMO가 유출되지 않았다고 하였으며, 본 연구자들도 ethylene vinyl acetate를 바인더로 사용하여 우레탄 폼에 LMO를 부착시켜 리튬 이온을 회수하는 연구(You와 Lee, 2014a)와 고분자 PVC를 이용하여 LMO를 고정화하여 리튬 이온을 회수하는 연구(Kam 등, 2014b)를 한 바 있다. 이와 같이 최근 많은 연구자들이 다양한 종류의 고분자로 LMO를 고정화하여 수중의 리튬 이온을 회수하는 연구를 하고 있다.

따라서 본 연구에서는 고분자 물질 중 PVC와 유사한 성질을 가지며, 충격에 강하고 물의 침투성이 높은 것으로 알려져 있는 styrene acrylonitrile copolymer(SAN)를 이용하여 LMO를 고정화한 SAN-LMO 비드를 합성하고, SEM과 XRD 분석을 통하여 SAN-LMO 비드의 특성을 조사하였다. 그리고 pH의 영향, 농도 영향 및 재사용 실험을 통해 리튬 이온 회수에 SAN-LMO 비드의 사용 가능성을 검토하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 실험재료

고정화에 사용된 고분자 물질인 styrene acrylonitrile copolymers(SAN)는 국내 S사의 82TR을 사용하였으며, SAN를 녹이는 용매로 N-methyl-2-pyrrolidone (NMP, Samchun, EP)를 사용하였다. LMO는 $MnCO_3$ (Samchun, EP)와 Li_2CO_3(Samchun, EP)을 사용하여 합성하였으며, 실험에 사용한 리튬 이온 용액은 LiCl (Shinyo, EP)을 사용하여 1,000 mg/L stock solution을 제조한 후, 이를 희석하여 사용하였다.

2.2. SAN-LMO 비드의 제조

본 연구에서 사용한 LMO는 선행연구(You 등, 2013)에서와 같이 $MnCO_3$와 Li_2CO_3를 각각 1.67 mol과 1.33 mol을 취한 뒤 20 mL 에탄올로 습식혼합한 후 70 ℃에서 12 hr 건조한 뒤 전기로(Thermolyne, F-62700)에서 500 ℃로 4 hr 동안 소성하여 제조하였다.

SAN-LMO 비드의 제조는 NMP 17.0 mL에 일정량의 SAN을 용해시킨 후 합성한 LMO 분말 5.0 g을 넣고 균일한 슬러리가 되도록 충분히 혼합하였다. LMO와 SAN이 혼합된 슬러리를 직경이 1 mm인 실린지를 이용하여 증류수에 떨어뜨려 경화시킨 후 증류수로 수차례 세척하여 SAN-LMO 비드를 합성하였다. 합성한 SAN-LMO 비드는 0.5M HCl로 24 hr동안 산처리한 다음에 이를 증류수로 수차례 세척한 후 실험에 사용하였다.

2.3. 실험방법

실험은 회분식으로 수행하였으며 500 mL 삼각플라스크에 일정농도의 리튬 이온 용액 200 mL와 흡착제 2 g을 넣었다. 수평진탕기(Johnsam, JS-FS-2500)를 이용하여 120 rpm으로 교반시키면서 일정 시간별로 시료를 채취하여 Ion Chromatography(Dionex, DX-120)로 리튬 이온의 농도를 분석하였다.

SAN-LMO 비드에 의한 리튬 이온의 제거율(R)과 분배계수(K_d)는 아래와 같이 계산하였다.

$$R = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

$$K_d = \frac{(C_0 - C_e)}{C_e} \times \frac{V}{m} \quad (2)$$

여기서 C_t는 평형에서 리튬 이온의 농도(mg/L), C_0는 초기 리튬 이온의 농도(mg/L), V는 용액의 부피(L), m은 흡착제의 양(g)이다.

pH 변화에 따른 영향을 알아보기 위해 0.1M HCl과 0.1 M NH_3을 이용하여 리튬 이온 용액의 pH를 2~10으로 조절하여 실험하였으며, 용액의 pH는 pH meter(Orion, model 420A)를 사용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. SAN-LMO 비드의 특성분석

Fig. 1은 LMO, SAN-LMO 비드, 그리고 산 처리한 SAN-LMO 비드의 XRD 패턴을 나타낸 것이다. Fig. 1에서 보듯이 LMO 분말은 (111), (311), (400)의 스피넬 결정면의 피크가 19.0872, 36.6972, 44.5200에서 관찰되었는데, 이는 Fig. 1(d)의 JCPDS(# 35-782)의 피크와 일치하여 LMO의 스피넬 구조를 확인할 수 있었다. 본 연구에서 합성한 SAN-LMO 비드의 피크는 18.9703, 36.6962 및 44.6618에서(Fig. 1(b)), 산 처리한 SAN-LMO 비드의 피크는 19.1411, 37.0752 및 44.9025에서 관찰되었는데(Fig. 1(c)), 이러한 결과를 통해 고분자 SAN으로 LMO 분말을 고정화한 경우와 산 처리를 한 경우에도 LMO의 스피넬 구조가 유지되는 것을 확인할 수 있었다.

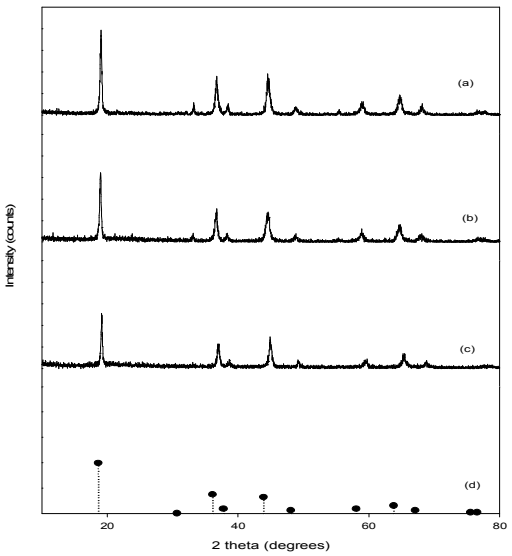


Fig. 1. Comparison of XRD patterns of (a) LMO powder, (b) SAN-LMO beads, (c) SAN-LMO beads after acid treatment, and (d) the evident site of spinel structure.

3.2. SAN-LMO 비드의 합성조건

Table 1은 LMO의 함량을 5 g으로 하고 SAN의 함량을 1.5 g~5 g으로 달리하여 SAN-LMO의 제조시에 비드 형성 여부와 리튬이온 제거율을 나타낸 것이다. Table 1에 나타낸바와 같이 SAN의 함량을 2 g 이하로 하여 제조한 SAN-LMO 비드의 경우에는 LMO가 유출되었으며, SAN의 함량을 3 g 이상으로 하여 제조한 SAN-LMO 비드에서는 LMO가 유출되지 않았으나. SAN의 함량이 3 g, 4 g 및 5 g으로 증가함에 따라 리튬 이온의 제거율은 90.7%, 89.1% 및 30.4%으로 감소하였다.

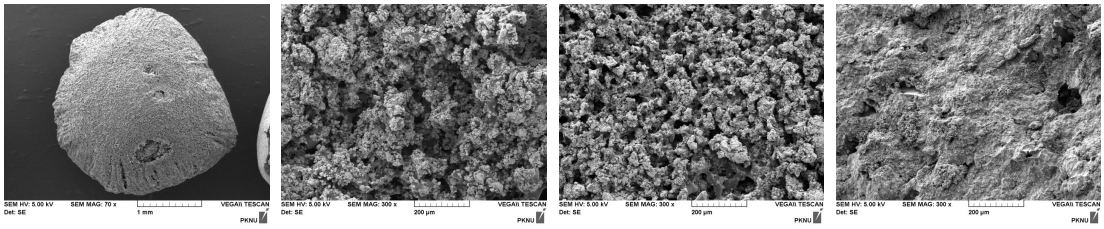
Fig. 2(a)는 제조된 SAN-LMO 비드의 외형 사진으로 SAN-LMO 비드는 직경이 약 2 mm인 구형으로 본 연구자들이 선행연구(You 등, 2014)에서 고분자 PVC로 LMO를 고정화한 비드와 유사한 형태를 보였다. Fig. 2(b)~Fig. 2(d)는 SAN-LMO 비드의 내부 형상을 관찰하기 위해 비드의 절단면을 300배 확대한 SEM 사진에서 보면, SAN 함량을 2 g으로 하여 제조한 SAN-LMO 비드의 경우에는 LMO 입자들이 SAN에 의해 고정화된 것을 관찰할 수는 있었으나(Fig. 2(b)) 고정화된 LMO가 유출되었다(Table 1). 이는 Fig. 2(b)에서 보이듯이 LMO의 양에 비해 SAN 함량이 상대적으로 작아서 덜 단단한 구조를 가지기 때문으로 사료된다. Fig. 2(c)는 SAN 함량을 3 g으로 하여 합성한 경우에는 내부는 크기가 약 10 μm인 다공성을 구조를 가지며, Fig. 2(b)보다 매트릭스 구조가 더 발달되었고, SAN에 의해 LMO 입자들이 더 조밀하게 고정화된 것을 관찰할 수 있었다. 그러나, Fig. 2(d)에서 보듯이 SAN 함량을 5 g으로 하여 제조한 SAN-LMO 비드의 경우에는 Fig. 2(b)와 (c)와는 확연히 다른 모습을 보였으며, LMO 입자나 다공성 구조를 관찰할 수 없었다. 이는 SAN-LMO 비드 내에 SAN이 과량으로 첨가되어 LMO 입자를 완전히 둘러싸고 있기 때문으로 보여지며, 그로 인해 리튬 이온의 제거율이 크게 감소(Table 1)하는 것으로 사료된다. 따라서 차후 실험에서는 SAN 함량을 3 g으로 하여 제조한 SAN-LMO 비드를 사용하여 실험을 수행하였다.

3.3. pH 영향

Fig. 3은 Visual MINTEQ (Ver 3.0) 프로그램을 사용하여 pH에 따라 형성되는 리튬 이온종들의 분포를 나타낸 것이다. Fig. 3에서 보듯이 pH가 10 이하에서는 리

Table 1. Effects of SAN contents on lithium adsorption capacity

SAN content, g	Removal, %	Remark
1.5	-	Leak
2.0	-	Leak
3.0	90.7	No leak
4.0	89.1	No leak
5.0	30.4	No leak



(a) (b) (c) (d)

Fig. 2. Comparison of SEM images of (a) a whole structure of SAN-LMO bead and SAN-LMO bead with different SAN contents of (b) 2 g, (c) 3 g, and (d) 5 g.

튬이 자유 이온의 형태로 존재하지만, pH 10 이상에서는 LiOH의 형태로 존재하였다. 따라서 본 연구에서는 pH 변화에 따른 SAN-LMO 비드에 의한 리튬 이온의 제거율을 알아보기 위하여 리튬 이온이 자유 이온 형태로 존재하는 pH 2~10 범위에서 실험을 수행하였다.

Fig. 4에서 보듯이 pH가 2~8의 영역에서는 리튬 이온이 거의 흡착되지 않다가 pH 10에서는 약 90%의 높은 제거율을 보였다. 합성한 LMO는 스피넬 구조를 가지며 이를 산처리하면 구조 내에 들어있는 리튬 이온이 용출됨으로써 리튬 이온 자리에 빈 홀이 형성되어 리튬 이온만을 선택적으로 흡착할 수 있는 이온체 형태의 흡착제로써 이를 산처리시 용출된 리튬 이온의 빈자리에 고체 격자내 전기적 중성을 맞추기 위해 용출된 리튬 이온의 빈자리에 수소 이온이 치환된다. Fig. 4에서 보듯이 흡착 후 용액의 최종 pH는 초기 용액 pH 보다 더 낮아졌는데, 이는 리튬 이온의 흡착시 이들 치환된 수소 이온이 용액

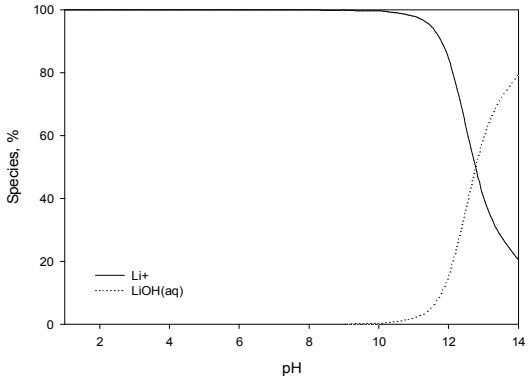


Fig. 3. Distribution of lithium species as a function of pH.

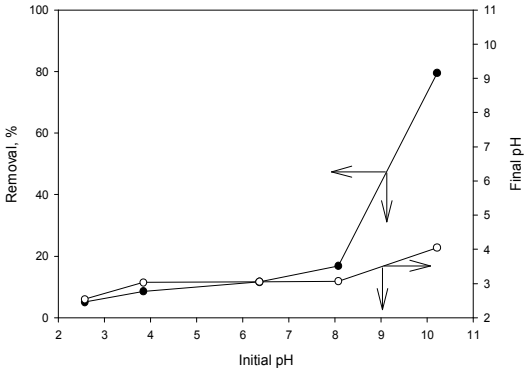


Fig. 4. Removal of lithium ions and final pH for different initial pH (SAN-LMO beads = 2.0 g/0.2 L, temperature = 20℃).

으로 배출되면서 용액의 pH가 감소하는 것으로 사료된다. Wang 등(2009)이 분말 LMO를 이용하여 리튬 이온을 제거하는 연구와 본 연구자의 선행연구(You 등, 2014)에서도 LMO 분말로 리튬 이온의 흡착시에 pH 10에서 리튬 이온의 제거율이 크게 증가하여 본 연구의 결과와 유사하였다. 차후 실험은 pH 10의 조건에서 수행하였다.

3.4. 농도의 영향

Fig. 5는 SAN-LMO 비드에 의한 리튬 이온의 시간에 따른 농도 변화를 나타낸 것이다. Fig. 5에서 보듯이 48 hr 까지는 리튬 이온의 흡착이 빠르게 일어나다가 그 이후에는 흡착이 느리게 일어나면서 72 hr 이후에는 평형에 도달하였다. Xiao 등(2012)과 본 연구자들(You 등, 2014)이 PVC로 LMO 고정화하여 리튬 이온을 흡착한 경우에도 흡착 평형 시간인 72 hr로 본 연구와 유사한 결과를 보였다. 한편, 본 연구자들의 선행연구(You 등, 2013)에서 LMO 분말을 이용한 경우에는 흡착 평형 시간이 24 hr이었는데, 이는 LMO가 고분자인 SAN에 둘러싸여 있기 때문에 수중의 리튬 이온이 LMO의 활성점에 접근하기 어렵기 때문으로 사료된다.

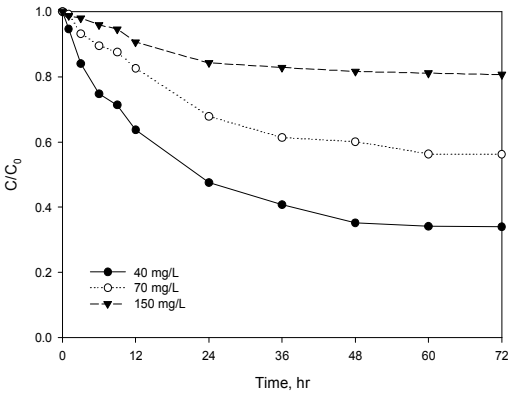


Fig. 5. Effects of contact time on the removal of lithium ions by SAN-LMO beads (SAN-LMO beads = 2.0 g/0.2 L, pH = 10, temperature = 20℃).

Fig. 6은 리튬 이온의 초기 농도를 20~150 mg/L로 변화시킨 경우에 제거율 R과 분배계수 K_d를 나타낸 것이다. Fig. 6에서 보듯이 농도가 20 mg/L에서 150 mg/L로 증가함에 따라 K_d 값은 3.3 L/g에서 0.1 L/g으로 크게 감소하였다. 또한, 리튬 이온의 농도가 증가함에 따라 제거율이 감소하였는데, 이는 리튬 이온의 농도가 증가할수록 총 리튬 이온의 양은 증가하나 SAN-LMO 비드에 의해 제거되는 양은 동일하기 때문으로 사료된다.

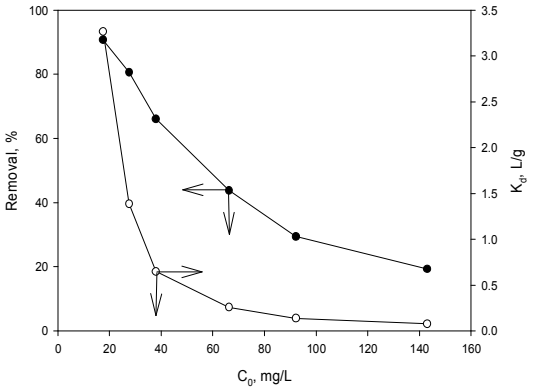


Fig. 6. Removal of lithium ions and K_d for different initial lithium ion concentrations (SAN-LMO beads = 2.0 g/0.2 L, pH = 10, temperature = 20℃).

3.5. 재사용

SAN-LMO 비드의 재사용 가능성을 알아보기 위해 리튬 이온의 농도가 20 mg/L인 조건에서 재사용실험을 5차례 반복하여 수행한 결과를 Fig. 7에 나타내었다.

Fig. 7에서 SAN-LMO 비드의 초기 제거율은 90%이었으나, 반복하여 5회까지 재사용한 경우에는 제거율이 약 80% 수준으로 유지되었으며 SAN-LMO 비드내 LMO의 유출이 관찰되지 않았고, SAN-LMO 비드의 손

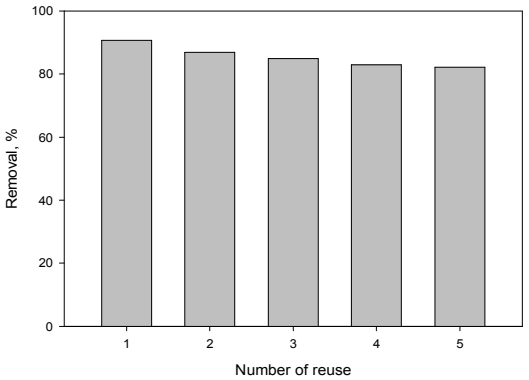


Fig. 7. Reusability of SAN-LMO beads (SAN-LMO beads = 2.0 g/0.2 L, pH = 10, temperature = 20℃).

상도 발생하지 않았다.

4. 결론

본 연구에서는 수중의 리튬 이온을 회수하기 위해서 LMO를 고분자 SAN으로 고정화한 SAN-LMO 비드를 제조하였다. XRD 분석을 통해 LMO가 SAN-LMO 비드 내에 효과적으로 고정화된 것을 확인하였다. 제조된 비드는 크기가 2 mm인 구형이며, SEM 사진을 통해 비드의 내부에는 다공성 구조를 가지는 것을 관찰할 수 있었다. 또한, SAN-LMO 비드의 합성 조건은 고분자 SAN의 함량은 3 g, LMO의 함량은 5 g이 최적이었다. 제조한 SAN-LMO 비드에 의한 리튬 이온의 흡착시 최적 pH는 10이었으며, 리튬 이온의 흡착은 72 hr 이내에 평형에 도달하였다. 리튬 이온의 초기 농도가 증가할수록 제거율과 분배계수는 모두 감소하였다. 합성한 SAN-LMO 비드는 흡착-탈착과정을 5회 반복하여도 거의 일정한 제거율을 가졌으며, 비드가 손상되거나 LMO가 유출되지 않았다. 따라서 SAN으로 LMO를 고정화한 SAN-LMO 비드는 수중의 리튬 이온의 회수에 적합할 것으로 기대된다.

REFERENCE

Chitrakar, R., Kanoh, H., Miyai, Ooi, K., 2001, Recovery of Lithium from seawater using manganese oxide adsorbent ($H_{1.6}Mn_{1.6}O_4$) derived from $Li_{1.6}Mn_{1.6}O_4$, Ind. Eng. Chem. Res., 40, 2054-2058.

Han, Y. S., Kim, H. J., Park, J. K., 2012, Millimeter-sized spherical ion-sieve foams with hierarchical pore structure for recovery of lithium from seawater, Chem. Eng. J., 210, 482-489.

Kam, S. K., You, H. N., Lee, M. G., 2014a, Breakthrough characteristics for lithium ions adsorption in fixed-bed column packed with activated carbon by modified with nitric acid, J. Environ. Sci. Int., 23(6), 1143-1149.

Kam, S. K., You, H. N., Lee, M. G., 2014b, Preparation of PVC-LMO bead with dioxane solvent and adsorptive properties of lithium ions, J. Environ. Sci. Int., 23(7), 1289-1297.

Kim, Y. S., In, G., Choi, J. M., 2003, Chemical equilibrium and synergism for solvent extraction of trace lithium with thenoyltrifluoroacetone in the presence of trioctylphosphine oxide, Korean Chem. Soc., 24(10), 1495-1500.

Ma, L. W., Chen, B. Z., Chen, Y., Shi, X. C., 2011, Preparation, characterization and adsorptive hproperties of foam-type lithium adsorbent, Micro. Meso. Mater., 142, 147-153.

Onodera, Y., Iwasaki, T., Hayashi, H., Torii, K., 1990, Preparation method and lithium adsorption property of λ-MnO_2-silica composite, Chem. Lett. 19, 1801-1804.

Park, J. M., Kam, S. K., Lee, M. G., 2013, Adsorption characteristics of lithium ion by zeolite modified in K^+, Na^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, and Al^{3+} forms, J. Environ. Sci. Int., 22, 1651-1660.

Seron, A., Benaddi, H., Beguin, F., Frackowiak, E., Bretelle, J. L., Thiry, M. C., Bandosz, T. J., Jagiello, J., Schwarz, J. A., 1996, Sorption and desorption of lithium ions from activated carbons, Carbon, 34(4), 481-487.

Wang, L., Meng, C. G., Ma, W., 2009, Study on Li^+ uptake by lithium ion-sieve via the pH technique, Colloids Surf. A, 334, 34-39.

Xiao, G., Tong, K., Zhou, L., Xiao, J., Sun, S., Li, P., Yu, J., 2012, Adsorption and desorption behavior of lithium ion in spherical PVC—MnO_2 ion sieve, Ind. Eng. Chem. Res., 51, 10921-10929.

Yanagase, K., Yoshinaga, T., Kawano, K., Matsuoka, T., 1983, The recovery of lithium from geothermal water in the Hatchobaru area of Kyushu, Japan, Bull. Chem. Soc. Japan, 56(8), 2490-2498.

You, H. N., Lee, D. H., Lee, M. G., 2013, Synthesis of lithium manganese oxide by wet mixing and removal characteristic of lithium ion, Clean Technol., 19(4), 446-452.

You, H. N., Lee, D. H., Lee, M. G., 2014, Preparation of PVC-LMO beads using dimethyl sulfoxide solvent and adsorption characteristics of lithium ions, Clean Technol., 20(2), 154-159.

You, H. N., Lee, M. G., 2014a, Preparation of a novel PU-LMO adsorbent by immobilization of LMO on polyurethane foam for recovery of lithium ions, Clean Technol., 20(3), 277-282.

You, H. N., Lee, M. G., 2014b, Removal characteristics of lithium ions by fixed-bed column packed with strong-acid cation exchange resin, Clean Technol., 20(2), 166-170.