바이폴라 전기투석을 이용한 수산화리튬 회수에 관한 기초 연구

조연철¹ · 김기훈¹ · 안재우^{1,*} · 이재현²

¹대전대학교 신소재공학과

²University of Arizona, Department of Mining and Geological Engineering

A Study on Lithium Hydroxide Recovery Using Bipolar Membrane Electrodialysis

Yeonchul Cho¹, Kihun Kim¹, Jaewoo Ahn^{1,*}, and Jaehoon Lee²

¹Department of Advanced Materials Sci. & Eng., Daejin University, Pocheon 11159, Republic of Korea

²Department of Mining and Geological Engineering, University of Arizona, Tucson AZ 85721, United States

Abstract: Bipolar electrodialysis was used in a process of desalting a lithium sulfate solution, converting it to lithium hydroxide and sulfuric acid, and concentrating and recovering them. The effects of the experimental variables such as applied voltage, the concentration of electrode solution, the concentration of raw material solution, volume ratio, and impurity were confirmed. The optimum conditions were investigated by comparing the conversion(%) of lithium hydroxide and sulfuric acid, the process time, and energy consumption. As the applied voltage was increased, the energy consumption tended to increase, but the processing time decreased significantly. As the concentration of lithium sulfate in the raw material solution increased, the conversion(%) of lithium hydroxide decreased. As the concentration of lithium sulfate increased, the energy consumption did not increase linearly, and energy consumption increased significantly. When a raw material solution of 0.5 M Li_2SO_4 or more is used in the bipolar electrodialysis process, an applied voltage of 25 V is preferable. As the applied voltage increased at a constant process time, the conversion(%) of LiOH and H_2SO_4 increased. Regarding the effect of the electrode solution concentration, when a 5.0 wt% electrode solution was used rather than a 3.0 wt% electrode solution, energy consumption decreased by more than 10%. When the volume of the raw material solution was increased, the processing time required for desalting increased. By using a low concentration raw material solution, it was confirmed that it was simultaneously possible to recover and concentrate lithium hydroxide and sulfuric acid through volume ratio control. When the raw material solution contained Na as an impurity, it was converted to NaOH with a surface LiOH , and it was not possible to separate the lithium and sodium.

(Received December 3, 2020; Accepted February 6, 2021)

Keywords: bipolar electrodialysis, EDBM, lithium hydroxide, lithium sulfate, lithium ion battery

1. 서 론

리튬이차전지는 스마트폰, 노트북 배터리 등 IT 기기에 사용되는 개별 셀 단위의 배터리에서부터 전기자동차(EV; Electric Vehicle) 및 전력저장장치(ESS; Energy Storage System)에 사용되는 대형 모듈형 배터리까지 응용 분야가 다양해지고 있으며 배터리 생산량이 전 세계적으로 증가

추세에 있다 [1]. 리튬이차전지의 생산량 증가와 더불어 발생하는 폐리튬이차전지의 발생량도 매년 증가하고 있어, 이러한 폐리튬이차전지로부터 유가 금속을 회수하여 재활용하는 기술이 필요하다. 기존에는 주로 폐리튬전지 양극활물질에서 코발트, 니켈 등의 유가 금속 회수에 관한 연구가 다수 보고되어 있다 [2-3]. 폐리튬이차전지에서 유가금속을 회수하는 공정은 먼저 리튬전지 양극 활물질을 황산으로 침출한 후 용매추출법에 의해 코발트 및 니켈 성분을 회수하고 나면 최종적으로 리튬함유 폐액(Li_2SO_4)이 발생된다. 이러한 폐액 중에는 리튬이 약 2.5~3.0 g/L 함유되어 있어, 염호(Brine)에 함유되어 있는 리튬(약 0.3~1.0 g/L)보

- 조연철: 박사과정, 김기훈: 석사과정, 안재우·이재현: 교수

*Corresponding Author: Jaewoo Ahn

[Tel: +82-31-539-1982, E-mail: jwahn@daejin.ac.kr]

Copyright © The Korean Institute of Metals and Materials

다 농도가 높아 회수하여 재사용할 만한 충분한 가치가 있다 [4-7].

이러한 폐황산리튬(Li_2SO_4)용액에서 리튬을 회수하는 방법으로는 분별결정법이나, 용매추출법, 이온교환수지법, 전기투석법 등이 있으며 일부 인산리튬 또는 황산리튬 및 탄산리튬(Li_2CO_3) 형태로 회수한 후 후속공정에 의해 수산화리튬(LiOH)형태로 제조하여 이차전지 원료로 재사용하고 있다 [8-10]. 그러나 이러한 일련의 단위공정을 거쳐 수산화리튬을 제조하는 경우 공정이 복잡하고 공정 부산물이 발생하여 폐기물 처리 및 환경오염의 원인이 될 수 있어 보다 환경 친화적인 회수 공정 개발이 요구되고 있다 [11-12]. 이에 대한 대안으로 전기투석 방법, 특히 바이폴라 전기투석장치를 사용할 경우에는 황산리튬용액에서 바로 정제된 수산화리튬 용액으로 회수가 가능하기 때문에 공정을 단순화할 수 있으며 환경 친화적인 방법으로 주목 받고 있다. 전기투석법은 이온교환막(membrane)을 사용하여 전기 에너지만으로 화학물질을 분리 혹은 농축 시킬 수 있어 공정 운전 중 부산물이 발생되지 않고, 비교적 낮은 에너지로 대량 처리가 가능하다는 장점이 있다 [13-16].

그 중에서도 바이폴라 전기투석(Electro Dialysis with Bipolar Membrane, EDBM) 공정에서는 양이온교환층과 음이온교환층이 결합된 형태인 바이폴라 막이 적용되는데, 바이폴라 막은 역 바이어스(바이폴라 막의 양이온 교환층이 음극을, 음이온 교환층이 양극을 향하고 있는 상태) 조건에서 물 분자를 수소 이온과 수산화 이온으로 분해하는 특성을 가지고 있다. 이러한 특성 덕분에 EDBM 공정에서 다른 부산물의 발생 없이 산·염기를 생산 할 수 있어, 저

오염 무공해 공정으로 중요성이 대두되고 있다 [17]. 바이폴라 막은 낮은 에너지로 빠르게 물을 분해시켜 염을 포함하고 있는 폐액에서 산과 염기를 분해하여 물질을 회수·재생하는 공정에 적용하기 위해 활발히 연구가 진행되고 있다 [18-21]. 기존의 전기투석 공정에서는 단일 이온교환막에 의한 염의 분리, 여러 쌍으로 구성된 양·음이온 교환막으로 염 등을 농축하는데 주로 사용되었으나 [22-23] 고효율 바이폴라 막을 사용함으로써 폐수 및 유기, 무기염의 처리 등에 그 적용 범위가 확대되고 있는 추세이다 [17]. 바이폴라 전기투석 공정에 의한 황산리튬용액의 탈염 및 수산화리튬, 황산의 생성에 대한 모식도를 그림 1에 나타내었다. 원료용액을 투입하면 양·음이온 교환막을 통해 각각 Li^+ 과 SO_4^{2-} 로 분리되고, 바이폴라 막 중간 계면에서 물이 H^+ 와 OH^- 로 매우 빠르게 해리되어 강한 전기장에 의해 막 계면에서 주변용액으로 이동하여 수산화리튬과 황산 용액으로 회수 할 수 있다.

본 연구에서는 바이폴라 전기투석을 사용하여 황산리튬 원료 용액을 탈염하여 수산화리튬과 황산으로 회수하고자 하였고, 원료 용액의 농도, 인가전압, 전극액의 농도, 불순물 영향 등의 공정 변수에 대하여 기초 실험을 통해 공정 개발의 기초를 마련하고자 하였다.

2. 실험 장치 및 방법

2.1 실험 장치

황산리튬 용액에서 바이폴라 전기투석 공정에 의해 수산화리튬을 회수하기 위해 사용한 실험 장치로는 ACILYZER EX3B

Fig. 1. Schematic diagram of the electro dialysis process for the ion transfer.

Fig. 2. Photograph of EX3B Bipolar Membrane Electro Dialyzer.

Table 1. Specifications of EX3B Bipolar Membrane Electro Dialyzer.

EX3B	
Effective membrane area	550 cm ²
Operating mode	Constant voltage (4 patters) / Constant current
Terminating mode	Current, Conductivity, Time
Terminating condition	Current : 0.00-6.00 A
	Conductivity :
	- desalinated solution : 0.0-200 mS/cm
	- Acidic/Alkaline solution : 0.0-500 mS/cm
	Time : 0-999 min
Line capacity	150 mL
Standard processing capacity	2,000 mL/hr (*1)
Upper temperature limit	40 °C
Upper tank capacity limit	1,000 mL

(*1) "Standard processing capacity" indicates that 7%(1 N) Sodium sulfate sol. can be processed down to 3.5%(0.5 N) through the compartment process.

(Astom Co., Japan)을 사용하였으며, 장치의 사진 및 사양을 그림 2와 표 1에 나타내었다. 장치 내부에는 정류기,

Table 2. Specifications of bipolar, cation and anion exchange membrane.

Membrane	Bipolar (BP-1E)	Cation exchange (NEOSEPTA)	Anion exchange (NEOSEPTA)
Water splitting voltage (*1)	1.2V (*2)	-	-
Water splitting efficiency (*1)	≥ 0.98	-	-
Thickness	0.22 (mm)	0.16 (mm)	0.15 (mm)
Burst strength	≥ 0.40 (MPa)	≥ 0.35 (MPa)	
Type	-	strong acid (Na type)	strong base (Cl type)

(*1) 1N NaOH·1N HCl, 10 A/dm², 30 °C

(*2) Potential difference measured between silver-silver chloride electrodes

액 펌프로 구성되어 있으며, 전면 제어 장치를 통해 용액 펌프 작동과 실험 조건 등을 제어 할 수 있다. 장치 외부에는 용액 투입 액실(tank)이 있으며, 각각 전극액실(Electrode sol. tank), 염기 회수실(Basic sol. recovery tank), 산 회수실(Acidic sol. recovery tank), 원료용액실(Sample sol. tank)로 구성되어 있다. 이온교환 카트리지는 11장의 바이폴라 멤브레인과 10쌍의 양/음이온 교환 멤브레인으로 구성되어 있다. 카트리지 내 막 유효 면적 550 cm²이며, 반응이 진행된다면 탈염과 동시에 산, 염기 용액을 분리하여 회수 할 수 있다. 바이폴라 및 양/음이온 교환 멤브레인의 주요 사양을 표 2에 나타내었고, 멤브레인 모두 Astom사(Japan)의 제품을 사용하였다.

2.2 실험 방법

전극액(Electrode sol.)으로는 4.0 wt% 수산화나트륨 수용액 500 mL을 사용하였고, 원료용액(Sample sol.)으로는 0.1 M 황산리튬 수용액 그리고 초기 산 회수실과 염기 회수실에는 증류수를 장입하여 황산리튬 용액의 탈염을 통해 각각 황산과 수산화리튬으로 회수하였다. 전극액 제조에는 40 wt% 수산화나트륨(40% Sodium hydroxide solution, DAEJUNG)을 사용하였고, 원료 용액 제조를 위해 황산리튬(Lithium sulfate monohydrate, 99%, JUNSEI), 황산나트륨(Sodium sulfate, 99%, DAEJUNG) 등의 시약을 사용하였다. 각 실험에 맞춰 용액의 조성 및 실험 조건을 변경하여 인가전압, 전극액의 농도, 초기 원료 용액의 농도, 부피비와 불순물의 영향을 살펴보았다. 공정 중 원료 용액의 전기전도도 감소로 인한 전압 증가로 인한 막 손상을 우려하여 정전압 조건에서 실험을 진행하였다. 부피비는 S/

A/B로 나타내었으며 각각 원료용액실(S), 산 회수실(A)과 염기 회수실(B)에 초기 장입되는 용액의 부피를 의미한다. 초기 용액 투입 후 액 펌프를 5분간 작동시켜 멤브레인 카트리지와 튜브 내 잔존하는 공기를 제거한 후에 전압을 인가하였다. 반응은 원료용액의 전기전도도가 2.0 mS/cm(S는 전도도의 단위로 전기저항의 단위 옴(Ω)의 역수이며 $1\text{ S} = 1\text{ A/V} = 1/\Omega$) 이하가 될 때 종료하였으며, 실험 종료 후 제어 장치를 통해 각 용액의 최종 전류 및 전기량과 공정 소요 시간을 확인하였다. 반응 후 샘플을 채취하여 원료용액의 탈염 여부와 회수된 수산화리튬의 농도를 ICP-AES(Perkin Elmer/Optima-4300 DV)로 분석하였고, 회수된 황산 용액은 중화정정을 통해 농도를 확인하였다. ICP 분석과 중화 정정을 통해 얻은 결과 값을 통해 Li^+ 의 농도와 SO_4^{2-} 의 농도를 다음과 같은 식 (1) 및 (2)에 적용하여 전환율(C, conversion, %)을 계산하였다.

$$\text{Conversion}(\%) \text{ of Li OH} = \frac{\text{Conc. of Li}^+ \text{ in basic sol.}}{\text{Conc. of initial Li}^+} \times 100 \quad (1)$$

$$\text{Conversion}(\%) \text{ of H}_2\text{SO}_4 = \frac{\text{Conc. of SO}_4^{2-} \text{ in acidic sol.}}{\text{Conc. of initial SO}_4^{2-}} \times 100 \quad (2)$$

에너지 소비량(E, energy consumption, kWh/m³)은 다음과 같은 식 (3)으로 구하였다.

$$E = UIt/V \quad (3)$$

여기서 U(V)는 인가전압, I(A)는 평균 전류, V(m³)은 원료용액실, 산 회수실, 염기 회수실에 투입된 용액 부피의 총합이고, t(hr)는 공정 소요 시간이다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1 인가전압 영향

정전압 조건에서 인가전압을 변화시키면서 원료액인 황산리튬용액에서 수산화리튬과 황산으로의 전환에 미치는 영향을 고찰하고자 원료액실에 0.1 M 황산리튬 수용액과 산 회수실 및 염기 회수실에 증류수를 각각 500 mL씩 투입하고(S/A/B=1/1/1), 인가전압 13~30 V 조건으로 실험을 진행하였다. 식(1) 및 (2)에 의해 수산화리튬과 황산으로의 전환율을 계산하였으며, 그 결과를 그림 3에 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이 수산화리튬의 경우는 약 80%의 전환율, 황산은 약 78%의 전환율을 보였다. 전압이 증가함에 따라 황산의 전환율은 큰 차이가 없었으며, 회수된 황산용액을 적정법으로 분석한 결과 0.078 M H₂SO₄로 확

Fig. 3. Effect of applied voltage on the conversion (0.1 M Li₂SO₄, 4.0 wt% NaOH, S/A/B = 1/1/1 (l=500 mL)).

인하였다. 수산화리튬 전환율의 경우는 인가전압 증가 시 낮은 전압에서 82~83%의 전환율을 보였으나, 30 V에서는 67%로 다소 감소하는 경향을 나타내었다. 표 3에는 평균 전류, 공정 소요시간과 에너지 소비량을 나타내었다. 인가전압이 증가함에 따라 평균 전류는 증가하여 공정 소요시간을 단축시킬 수 있었는데, 인가전압 13 V에서는 102분의 시간이 소요된 반면, 25 V 조건에서는 26분으로 공정 소요시간을 약 1/4로 감소시킬 수 있었다. 에너지 소비량은 13~20 V 조건에서는 평균 4.23 kWh/m³이었으나, 25 V에서는 5.33 kWh/m³으로 30 V에서는 6.00 kWh/m³로 증가하였다. 20 V이상에서는 공정 소요 시간의 큰 차이가 없기 때문에 공정 시간과 에너지 소비량을 고려하였을 경우 인가전압을 20 V로 유지하는 것이 적절하다.

3.2 원료용액(황산리튬) 농도 영향

초기 원료 용액 중 황산리튬 농도에 따른 영향을 고찰하기 위해 원료 용액을 0.1~0.5 M Li₂SO₄를 사용하고 정전압을 15, 20, 25, 30 V를 각각 인가하여, 원료 용액의 농

Table 3. Experimental result for applied voltage (0.1 M Li₂SO₄, 4.0 wt% NaOH, S/A/B = 1/1/1 (l=500 mL)).

Applied voltage (V)	13	15	17	20	25	30
Average current (A)	0.29	0.37	0.50	0.71	0.74	0.82
Process time (min)	102	67	43	28	26	22
Energy consumption (kWh/m ³)	4.33	4.10	4.08	4.40	5.33	6.00

Fig. 4. Effect of applied voltage & initial Li_2SO_4 concentration on the conversion (4.0 wt% NaOH, S/A/B = 1/1/1 (1=500 mL)).

도와 인가전압의 영향을 동시에 확인하였다. 그림 4에 초기 원료 용액의 농도와 인가전압에 따른 수산화리튬과 황산의 전환율을 나타내었다. 그림 4(a)에서 0.1 M Li_2SO_4 를 원료 용액으로 사용할 경우 인가전압 15 V에서 수산화리튬의 전환율이 가장 높았으나, 인가전압을 30 V로 증가시

킬 경우에는 1.0 M Li_2SO_4 를 원료 용액으로 사용한 경우가 수산화리튬으로의 전환율이 높았다. 초기 원료 용액의 농도가 증가할수록 수산화리튬의 전환율이 소폭 감소하는 경향을 보이는데, 이것은 염기 회수실 내에 수산화리튬의 농도가 증가함에 따라 일부 Li^+ 와 OH^- 이 황산에

Table 4. Experimental result for applied voltage & initial Li_2SO_4 concentration (4.0 wt% NaOH, S/A/B = 1/1/1 (1=500 mL)).

Constant 15 V							
Initial Li_2SO_4 conc.(M)	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.7	1.0
Average current (A)	0.37	0.44	0.58	0.61	0.69	0.78	0.99
Process time (min)	67	157	184	283	372	524	630
Energy consumption (kWh/m ³)	4.10	11.50	17.90	28.90	42.60	68.2	103.70
Constant 20 V							
Initial Li_2SO_4 conc.(M)	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.7	1.0
Average current (A)	0.71	0.75	0.96	1.08	0.99	1.29	1.43
Process time (min)	28	69	92	109	189	217	288
Energy consumption (kWh/m ³)	4.40	11.47	19.60	26.27	41.47	62.27	91.33
Constant 25 V							
Initial Li_2SO_4 conc.(M)	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.7	1.0
Average current (A)	0.74	1.22	1.45	1.59	1.41	1.84	2.25
Process time (min)	26	36	48	63	109	115	143
Energy consumption (kWh/m ³)	5.33	12.17	19.33	27.83	42.83	51.67	89.33
Constant 30 V							
Initial Li_2SO_4 conc.(M)	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.7	1.0
Average current (A)	0.82	1.48	1.90	2.17	1.79	3.08	3.14
Process time (min)	22	28	35	42	47	54	88
Energy consumption (kWh/m ³)	6.00	13.80	22.20	30.40	38.80	55.40	92.20

의해 이온교환막을 투과하기 때문으로 생각된다. 그림 4(b)에는 황산의 전환율을 나타내었는데, 초기 황산리튬의 농도가 증가함에 따라 전환율이 증가하다가 다시 감소하는 경향을 보였다. 수산화리튬과 황산의 전환을 모두 원료 용액의 농도가 증가함에 따라 공정 중 회수되는 산 혹은 염기의 농도 역시 증가하는데 이때 0.4 M Li_2SO_4 이상의 원료 용액을 사용할 경우, 농도 차에 의한 확산 영향이 우세하여 전환율이 감소하는 것으로 사료된다. 특히, 수소 이온의 경우 매우 큰 ionic mobility를 가지고 있고, Grotthus mechanism에 의해 물 분자를 매개로 쉽게 음이온 교환막을 투과하여 [24], 회수된 황산의 농도가 감소할 수 있으며, 전기적 중성 유지를 위해 회수되는 수산화리튬의 농도가 역시 감소할 수 있다. 표 4에는 평균 전류, 공정 시간, 에너지 소비량을 나타내었으며, 인가전압이 증가하고, 초기 원료 용액의 농도가 증가할수록 평균 전류 값이 증가하였다. 동일한 인가전압에서 초기 원료 용액의 농도가 증가할

수록 공정 시간이 증가하고, 에너지 소비량 역시 증가하였다. 그림 5에는 에너지 소비량이 원료 용액의 농도와 선형적인 비례 관계로 증가한다는 가정 하에 실제 에너지 소비량과 비교한 결과를 나타내었다. 원료 용액의 초기 농도가 2배 증가할 경우 에너지 소비량은 2배 이상의 증가 경향을 보였으며, 이는 상대적으로 낮은 인가전압인 15 V 조건에서 더 크게 증가하는 경향을 보였다. 한편, 인가전압 30 V 조건에서는 상대적으로 농도의 증가와 에너지 소비량이 비례해서 증가하는 경향을 나타내었다. 초기 황산리튬의 농도와 인가전압이 증가함에 따라 에너지 소비량이 선형적으로 증가하지 않고 더 큰 상승폭으로 증가하였다.

3.3 공정 시간 영향

동일한 인가전압에서 공정 시간에 따른 수산화리튬과 황산의 전환율을 확인하기 위해 각각 인가전압 15, 20, 25, 30 V 조건에서 실험하였다. 0.2 M Li_2SO_4 용액을 사용하여

Fig. 5. Effect of applied voltage & initial Li_2SO_4 concentration for energy consumption (4.0 wt% NaOH, S/A/B = 1/1/1 (1=500 mL)).

Fig. 6. Effect of process time on the conversion (0.2 M Li_2SO_4 , 4.0 wt% NaOH, S/A/B = 1/1/1 (1=500 mL)).

5~60분 사이 범위에서 일정하게 샘플링하여 전환율을 계산하였으며, 그림 6에 결과를 나타내었다. 그림 6(a), (b)에서 수산화리튬과 황산 모두 인가전압이 증가함에 따라 공정 시간에 따른 전환율이 급격하게 증가하였다. 그림 6(a)에서 보면 반응 시간 20분에서 20 V 이하의 조건에서는 수산화리튬이 23% 미만의 전환율을 보였으나, 25 V 이상에서는 55% 이상의 전환율을 보였다. 또한, 그림 6(b)에서도 황산은 20 V 이하에서 23% 미만의 전환율을 보였고, 25 V 이상에서 62% 이상의 전환율을 보여 인가전압이 공정 시간 감소에 미치는 영향이 크다는 것을 알 수 있다. 한편, 앞선 원료용액(황산리튬) 농도의 영향 실험에서 원료용액의 초기 농도와 인가전압에 따른 공정 소요시간을 나타내었는데, 인가전압 증가 시 공정 소요 시간이 감소하지만, 평균 전류의 증가로 에너지 소비량은 증가하기 때문에, 원료 용액의 농도에 따라 인가전압, 공정 시간, 에너지 소비량을 모두 고려하여 공정을 설계하는 것이 바람직하다.

3.4 전극액 농도 영향

전극액의 농도가 공정에 미치는 영향을 살펴보기 위해 인가전압 15 V 조건하에서 실험하였으며, 실험 장치의 전극액 사용 농도 상한선은 4 wt%이나 실험을 위해 3~5 wt% 수산화나트륨(NaOH) 수용액을 전극액으로 사용하였

Fig. 7. Effect of electrode solution concentration on the conversion (0.1 M Li_2SO_4 , constant 15 V, S/A/B = 1/1/1 (1=500 mL)).

다. 이에 대한 수산화리튬과 황산으로의 전환율을 그림 7에 나타내었다. 그림으로부터 알 수 있듯이 전극액의 농도가 전환율에 미치는 영향은 미미하였다. 표 5에서 전극액 농도가 증가함에 따라 전기저항이 감소하여 평균 전류가 증가하였고, 이에 따라 공정 소요시간도 감소하였다. 동일한 인가전압에서는 전극액 농도를 증가할 경우 공정 소요

Table 5. Experimental result for electrode solution concentration (0.1 M Li_2SO_4 , constant 15 V, S/A/B = 1/1/1 (1=500 mL)).

Electrode sol. conc.	3 wt% NaOH	3.5 wt% NaOH	4 wt% NaOH	4.5 wt% NaOH	5 wt% NaOH
Average current (A)	0.32	0.33	0.37	0.35	0.39
Process time (min)	83	76	67	68	60
Energy consumption (kWh/m ³)	4.40	4.20	4.10	4.00	3.90

시간은 크게 감소한 반면에 평균 전류는 증가가 크지 않아 에너지 소비량은 감소하는 경향을 나타내었다. 따라서 전극액으로 사용한 수산화나트륨 용액의 농도를 변화시킬 경우 전환율에 미치는 영향은 미미하나, 3 wt% NaOH를 사용하는 것보다 5 wt% NaOH를 사용할 경우 에너지 소비량을 10%정도 줄일 수 있어 효과적이라 사료된다.

3.5 부피비 영향

일반적인 전기투석 공정에서는 고부피비 농축(High Volume Ratio Concentration, HVRC)과 다단농축(Multi Stage Concentration, MSC) 방식을 사용하여 목적 성분을 농축시킬 수 있다 [22-23]. 그러나 바이폴라 전기투석 방식에서는 원료 용액이 다른 성분으로 전환되어 회수되기 때문에 MSC 방식에 의해서 원료 성분을 농축하여 회수할 수는 없다. 본 연구에서는 원료용액과 초기 산 회수실과 염기 회수실에 장입되는 용액의 부피 차이를 이용해 수산화리튬과 황산을 농축하고자 하였다. 연구에서 사용한 EX3B 장비는 표 1에 나타난 것과 같이 각각의 공정 라인에 들어가는 액의 용량은 약 150 mL 정도이다. 따라서 공정 라인에 공기가 혼입되어 액 순환 방해 혹은 멤브레인 사이에 공기 혼입에 의한 분극 현상을 방지하기 위해서는 300 mL 이상의 액을 투입하여야 한다. 기준 부피 1을 300 mL로 하고, S/A/B의 비를 1/1/1, 2/1/1, 3/1/1로 실험을 진행하였다. 또한 사용된 장비 내에서 가장 높은 부피비로 실험하기 위해 기준 부피 1을 250 mL로 하여, S/A/B비 4/1/1 조건에서도 실험을 진행하였다. 그림 8에서 원료 용액의 부피가 증가함에 따라 수산화 리튬과 황산의

Fig. 8. Effect of initial volume ratio on the conversion (0.1 M Li₂SO₄, constant 20 V, 4.0 wt% NaOH).

Table 6. Experimental result for initial volume ratio (0.1 M Li₂SO₄, constant 20 V, 4.0 wt% NaOH).

Volume ratio (S/A/B)	1/1/1 (1=300 mL)	2/1/1 (1=300 mL)	3/1/1 (1=300 mL)	4/1/1 (1=250 mL)
Average current (A)	0.63	0.67	0.80	0.81
Process time (min)	18	43	62	80
Energy consumption (kWh/m ³)	4.22	8.00	11.07	14.40

Fig. 9. Effect of initial volume ratio for energy consumption (0.1 M Li₂SO₄, constant 20 V, 4.0 wt% NaOH).

로의 전환율이 증가하는 경향을 나타내었고, 황산으로의 전환율이 5~9% 더 높았다. 원료 용액의 부피가 증가됨에 따라 수산화리튬과 황산으로 전환되어지는 이온의 양이 증가하기 때문에 표 6에서와 같이 공정 소요 시간이 증가하고, 전해질의 양이 많아 평균 전류는 증가하였다. 또한 평균 전류의 증가와 공정 시간의 증가로 에너지 소비량 역시 증가하였다. 그림 9에는 에너지 소비량이 원료 용액 부피 증가에 비례해서 증가한다는 가정 하에 실제 에너지 소비량과 비교한 결과는 나타내었다. 원료 용액의 부피 증가에 따른 에너지 소비량 비교선보다 아래에 있어 원료 처리량과 에너지 소비량이 완전히 비례하지 않기 때문에 초기 산 회수실, 염기 회수실에 들어가는 용액과 원료 용액의 부피 차이에 의한 농축과 전환에 필요한 에너지 소모량을 낮출 수 있다. 앞선 원료 용액의 영향 결과와 함께 고찰하였을 때, 비교적 저농도의 황산리튬 원료 용액을 EDBM 공정을 통해 수산화리튬 및 황산으로 회수 시 추가적인 공정을 통

해 원료 용액을 농축시키는 것보다 부피비 조절을 통해 회수와 농축을 동시에 하는 것이 에너지 소비량을 낮출 수 있을 것으로 사료된다.

3.6 불순물(Na)의 영향

불순물로 나트륨을 첨가할 경우 공정에 미치는 영향을 살펴보기 위해 0.1 M Li_2SO_4 용액에 황산나트륨을 0.01~0.05 M 첨가하여, 정전압 20 V 조건에서 실험을 진행하였다. 그림 10에 불순물 첨가량에 따른 LiOH, NaOH와 H_2SO_4 의 전환율을 나타내었다. 불순물의 농도가 전환율의 미치는 영향은 미미하였으며, LiOH는 평균 75%, NaOH는 84%, H_2SO_4 는 78%로 수산화나트륨의 전환율이 가장 높게 나타났다. 표 7에서 불순물의 농도가 증가함에 따라 평균 전류, 공정 시간, 에너지소비량은 모두 증가하였다. 연구에 사용한 양이온 교환막은 Na type의 막으로 2가 양이온에 대한 선택성은 우수하지만, 1가 양이온에 대한 투과 선택성은 낮기 때문에 1가 양이온인 Li^+ 와 Na^+ 모두 통과시켜 원료 용액 중에 Li^+ 만을 선택적으로 투과하여 LiOH

로 회수할 수 없다. 원료 용액 중 Li^+ 과 Na^+ 가 혼합되어 존재할 경우 탈염과 동시에 수산화물로의 전환은 가능하나, 두 성분을 분리하여 회수 할 수는 없었다. 또한 철과 니켈 등은 공정 중 용액 pH 변화에 따른 스케일 혹은 불용성 수산화물을 형성할 수 있어 바이폴라 전기투석 공정 전 반드시 제거되어야 한다.

4. 결 론

황산리튬수용액을 원료용액으로 바이폴라 전기투석 공정에 적용하여 수산화리튬과 황산을 회수하기 위한 기초 연구를 실시한 결과, 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) 인가전압에 따른 바이폴라 전기투석 결과 수산화리튬과 황산의 전환율, 에너지소비량 및 공정 소요시간을 공정 인자로 고려하였을 때, 인가전압이 황산 전환율에 미치는 영향은 미미하였고, 수산화리튬 전환율은 인가전압이 증가함에 따라 다소 감소하는 경향을 보였다. 에너지 소비량 관점에서는 낮은 인가전압이 유리하나, 긴 공정 시간 때문에 공정 시간 28분, 에너지소비량이 4.40 kWh/m³인 공정 운전 전압 20 V가 바람직하다.

2) 원료 용액인 황산리튬의 초기 농도가 증가함에 따라 수산화리튬과 황산의 전환율은 증가하다가 감소하는 경향을 보였다. 황산리튬의 농도 증가 대비 에너지 소비량이 선형적으로 증가하지 않고, 에너지 소비량이 더 큰 폭으로 증가하였다. 인가전압 15 V보다 인가전압 30 V일 경우 원료 용액의 농도 증가 대비 에너지 소비량의 증가 폭이 크지 않고, 공정 시간도 짧기 0.5 M Li_2SO_4 이상의 원료용액을 바이폴라 전기투석 공정에 적용할 경우 인가전압 30 V이 바람직하다.

3) 반응 시간과 인가전압에 따른 수산화리튬과 황산의 전환율을 고찰한 결과, 인가전압이 높을수록 황산리튬이 수산화리튬과 황산으로 더 빠르게 전환되었으며, 0.2 M Li_2SO_4 를 원료 용액으로 사용한 경우 인가전압 20 V보다 25 V에서 두 배 이상 빠르게 전환 되었다.

4) 전극액으로 NaOH 용액을 사용하였을 때, 전극액의 농도가 수산화리튬과 황산 전환율에 미치는 영향은 없었다. 전극액 농도가 증가함에 따라 공정 평균 전류는 증가하였으나 공정 시간이 단축되어 에너지소비량은 감소하였다. 3.0 wt% 전극액보다 5.0 wt% 전극액을 사용할 경우 에너지소비량이 10% 이상 감소하였다.

4) 수산화리튬과 황산을 농축하여 회수하기 위해 원료용액 부피를 증가시켜 부피비(S/A/B)를 조절하였을 경우 수산화리튬과 황산의 전환율은 다소 증가하는 경향을 보였

Fig. 10. Effect of impurity on the conversion (0.1 M Li_2SO_4 , constant 20V, 4.0 wt% NaOH, S/A/B = 1/1/1 (1=500 mL)).

Table 7. Experimental results for impurity (0.1 M Li_2SO_4 , constant 20V, 4.0 wt% NaOH, S/A/B = 1/1/1 (1=500 mL)).

Impurity(Na_2SO_4 , M)	0.01	0.02	0.03	0.04	0.05
Average current (A)	0.63	0.68	0.69	0.73	0.76
Process time (min)	36	37	41	41	45
Energy consumption (kWh/m ³)	5.07	5.60	6.27	6.67	7.60

다. 원료용액의 부피 증가 대비 에너지 소비량이 선형적으로 증가하여, 비교적 낮은 농도의 원료 용액을 처리할 경우 부피비 조절을 통해 수산화리튬과 황산의 회수·농축이 동시에 가능하다.

5) 불순물로 나트륨이 존재하는 경우 불순물 양이 증가함에 따라 공정 시간과 에너지 소비량이 증가하였으며, 리튬과 나트륨을 분리하여 회수 할 수는 없었다.

ACKNOWLEDGMENTS

본 연구는 2020년도 산업통상자원부의 재원으로 한국에너지기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구과제(No. 20185210100050)이며, 이에 감사드립니다.

REFERENCE

1. A. Vayrynen and J. Salminen, *J. Chem. Thermodyn.* **46**, 80 (2012).
2. M. K. Jha, A. Kumari, A. K. Jha, V. Kumar, J. Hait, and B. D. Pandey, *Waste Manag.* **33**, 1890 (2013).
3. J. F. Paulino, N. G. Busnardo, and J. C. Afonso, *J. Hazard. Mater.* **150**, 843 (2008).
4. D. D. Williams and R. R. Miller, *Ind. Eng. Chem. Fund.* **9**, 454 (1970).
5. R. A. Rasmussen, C. W. Lewis, R. K. Stevens, W. D. Ellenson, and S. L. Dattner, *Environ. Sci. Technol.* **30**, 1092 (1996).
6. S. Li, H. Huang, X. Yang, Y. Bai, J. Li, N. Kobayashi, and M. Kubota, *Appl. Therm. Eng.* **128**, 706 (2018).
7. M. Ayoub and A. Z. Abdullah, *Catal. Commun.* **34**, 22 (2013).
8. Y. J. Song, *Korean J. Met. Mater.* **56**, 755 (2018).
9. B. Swain, *Sep. Purif. Technol.* **172**, 388 (2017).
10. M. Contestabile, S. Panero, and B. Scrosati, *J. Power Sources* **83**, 75 (1999).
11. S. Joo, Y. Kang, H.-W. Shim, S.-H. Byun, Y. H. Kim, C.-G. Lee, and D.-G. Kim, *Resour. Recycl.* **28**, 60 (2019).
12. K. J. Kim, *Sep. Sci. Technol.* **43**, 420 (2008).
13. T. Hoshino, *Desalination* **317**, 11 (2013).
14. T. Hoshino, *Desalination* **359**, 59 (2015).
15. M. Mulder, *Membrane Processes in Separation and Purification*, pp.227-356, Kulwer Academic Publishers, Netherlands (1993).
16. G. Belfort, *Synthetic Membrane Processes-Fundamental and Water applications*, pp.1-19, Academic Press, US (1984).
17. S.-I. Chung, C.-H. Ryu, A.-S. Kang, and H.-S. Lee, *J. Korean Ind. Eng. Chem.* **14**, 95 (2003).
18. S. H. Kwon, *Master's Thesis*, pp.1-16, Hannam University, Daejeon (2016).
19. T. H. Ko, *Master's Thesis*, pp.14-19, Gyeongsang National University, Busan (2020).
20. J. Magnan, G. Bourassa, G. Pearse, P. Symons, D. J. Genders, D. Bar, and M. Langevin, *Processes for preparing lithium hydroxide*, <https://patents.google.com/patent/US20160032471A1/sv> (2016).
21. S. K. Park, K. S. Park, S. G. Lee, W. C. Jung, J. Y. Wi, H. W. Lee, W. K. Park, and D. S. Kim, *KR Patent*, <https://patents.google.com/patent/KR20180074177A/ko?q=KR++20180074177A> (2018).
22. J. Lee, H. So, Y. Cho, I. Jang, J. Ahn, and J. Lee, *Korean J. Met. Mater.* **57**, 656 (2019).
23. Y. Cho, K. Kim, J. Ahn, and J. Lee, *Metals* **2020** **10**, 851 (2020).
24. A. J. B. Kemperman, *Hand book in Bipolar membrane Technology*, pp.275, Twente University Press, Netherlands (2000).