

TTA와 TOPO를 이용한 수용액 중의 리튬이온 용매추출

이전규 · 정상구 · 구수진 · 김시영* · 주창식†

부경대학교 화학공학과
608-739 부산시 남구 용당동 산 100
*부경대학교 기계시스템공학과
608-739 부산시 남구 용당동 산 100
(2012년 9월 5일 접수, 2012년 10월 14일 채택)

Solvent Extraction of Lithium Ion in Aqueous Solution Using TTA and TOPO

Jeon-Kyu Lee, Sang-Gu Jeong, Su-Jin Koo, Si-Young Kim* and Chang-Sik Ju†

Department of Chemical Engineering, Pukyong National University, San 100 Yongdang-dong, Nam-gu, Busan 608-739, Korea
*Department of Mechanical system Engineering, Pukyong National University, San 100 Yongdang-dong, Nam-gu, Busan 608-739, Korea
(Received 5 September 2012; accepted 14 October 2012)

요 약

해수담수화장치에서 배출되는 농축수로부터 희소금속인 리튬을 추출하는 공정을 개발하기 위한 선행 연구로, 용매 추출제 TTA와 TOPO를 사용하여 수용액 중의 리튬이온을 추출하는 연구를 수행하였다. 추출제의 농도, 유기용매의 종류, 추출액과 수용액의 비, 수용액의 pH 및 알칼리제 종류 등을 변화시키면서 리튬 이온의 용매추출에 미치는 영향을 조사하였다. 해수의 주요 성분인 염화나트륨의 첨가가 리튬 이온의 용매추출에 미치는 영향도 함께 조사하였다. 리튬 추출의 최적 조건은 추출제 농도는 TTA 0.02 M, TOPO 0.04 M, 유기용매는 케로센, pH는 10.2~10.6 이었으며, 알칼리제로는 암모니아 수용액을 사용한 경우 리튬이온의 추출효율이 가장 높았다. 또한 염화나트륨을 첨가하여 리튬 용매추출을 진행한 결과 염화나트륨은 리튬이온의 추출을 방해하는 것을 알 수 있었다.

Abstract – For the purpose of development of the extraction process of lithium ion from concentrated water eliminated from desalination process, an experimental research on the solvent extraction of lithium ion from aqueous solutions was performed. The effects of operating parameters, such as concentration of extractant, ratio of extracting solution/aqueous solution, pH of aqueous solution, were examined. The effect of sodium chloride, the major component of sea water, was also examined. Lithium ion in aqueous solutions of pH=10.2~10.6 adjusted by ammonia solution was most effectively extracted by extracting solution composed of 0.02 M TTA and 0.04 M TOPO in kerosene. The addition of sodium chloride in lithium aqueous solution significantly interfered the extraction of lithium ion.

Key words: Lithium, TTA, TOPO, Kerosene, Solvent Extraction

1. 서 론

최근 우리나라 신전략광물로 지정된 희소금속인 리튬은 2차 전지의 핵심 금속으로 세계 자원 전쟁의 핵으로 부상하고 있다[1]. 더욱이 무선 통신기기 · 캠코더 · 노트북과 같은 휴대용 전자제품의 보급 증대와 전기 자동차 · 하이브리드 자동차의 상용화로 2차 전지 시장이 확대됨에 따라 리튬의 수요가 급증하고 있다.

리튬의 '경제성 있는 매장량'은 410만 톤으로 추정되고 있으며, 주요 산지는 칠레, 중국, 브라질, 캐나다, 호주 등이며 국내에는 육상 매장량이 전무하다. 이러한 이유로 탄산리튬의 수입 가격은 2005년 톤당 2,900달러에서 2008년 이후 6,000달러 이상으로 급등하고

있으며, 물량도 부족하여 국내 배터리 관련 업계에 심각한 위기감이 조성되고 있다[2].

리튬의 수요를 충족시키기 위한 방안으로 폐 리튬2차전지의 재활용과 해수로부터의 리튬 추출이 추진되고 있다. 폐 리튬2차전지의 재활용은 미국, 일본, 스위스 등의 선진국에서 일부 이루어지고 있으나 국내에서는 고순도화 기술의 부족과 2차 환경오염의 문제점 등으로 아직 시도되고 있지 않은 실정이다.

해수 중에는 지구에 존재하는 거의 모든 원소들이 용존되어 있으며 용존 염의 양은 약 3.5% (35,000 ppm)에 달한다. 주요 용존 성분들은 염소(Cl), 나트륨(Na), 황(S), 마그네슘(Mg), 칼슘(Ca), 칼륨(K), 탄소(C) 그리고 브롬(Br)으로서 전체 용존 성분의 99.7%를 차지하고 있다. 용존 성분들은 유리이온, 이온쌍 및 착이온의 형태로 존재하는데 0.05 μmol/L 이하의 농도로 존재하는 원소들은 미량원

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: csju@pknu.ac.kr

소로 분류된다[3]. 해수 중 용존 성분들의 존재형태는 해수의 이온 강도, pH 그리고 산화-환원전위 등에 의하여 결정되며 Lee는 해수 내 각각의 이온이 존재하는 형태를 보고하였다[4].

최근 들어 육상광물자원이 고갈됨에 따라 대체자원으로서 해수에 미량으로 존재하는 유용금속의 회수에 대한 관심이 높아지고 있다. 해수 중 유용금속들의 농도는 매우 낮지만 전체 해수에 존재하는 양은 실로 막대하다. Driscoll과 Best는 해수로부터 유용원소의 회수에 대한 경제성 분석을 행하여 그 결과를 보고하였다[5]. 이미 상용적으로 회수되고 있는 마그네슘과 브롬 외에도 루비듐(Rb), 리튬(Li), 스트론튬(Sr), 아이오딘(I) 등과 같은 미량원소들을 회수하는 경우에는 경제성이 있는 것으로 평가되었다. 우라늄(U)과 몰리브덴(Mo)도 회수 가능성이 높은 원소로 제시되었다. 금(Au)과 백금(Pt)은 타 금속에 비하여 가격이 월등히 높음에도 불구하고 해수에 용존되어 있는 양이 너무 적어 경제성이 낮은 것으로 분석되었다[5].

리튬은 해수에 0.17 mg/L 정도 용존되어 있는데, 전체 해수의 양을 1.36×10^{21} L로 추정하면 가채량은 무려 2,312억 톤에 달한다[4]. 2003년도 리튬 및 리튬 화합물의 세계 생산량은 미국을 제외하고 약 25만 톤이었으며, 이 중에서 해수(brine)로부터 생산된 리튬 화합물(탄산리튬 또는 염화리튬 등)이 전체 생산량의 17%를 차지하고 있다[2]. 칠레는 1997년 이래 해수로부터 탄산리튬을 회수하고 있는 최대 생산국이며, 아르헨티나, 미국, 중국, 러시아 등도 연수로부터 리튬 화합물을 생산하고 있는 국가들이다. 광물자원으로부터 탄산리튬의 제조는 에너지 다소비형 화학공정을 수반하고 있기 때문에 해수에 대한 의존도가 한층 심화되고 있으며, 유일하게 중국이 리티아휘석(Spodumene, $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$)을 사용하여 탄산리튬을 생산하는 것으로 알려져 있다[2]. 한편 상업적으로 활용되고 있는 지열수 및 해수로부터 리튬을 회수하는 연구들이 보고되고 있다[6,7].

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

해수 중에 미량으로 존재하는 유용금속을 회수하고자 하는 많은 노력이 진행되고 있지만, 아직 상용화 실적은 미미한 실정이다. 그러나 육상광물자원의 고갈 및 이의 개발에 따른 심각한 환경파괴 등과 같은 문제점들을 고려해 볼 때 해수에 존재하는 유용금속은 매력적인 대체자원으로 손색이 없다. 따라서 부존자원이 빈약한 우리나라도 대체자원으로서 해양자원의 활용에 대한 연구를 시급히 추진해야 할 필요성이 있다.

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

중요한 과제로 판단된다.

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

2. 실 험

본 연구에서 추출제로는 thenoyltrifluoro acetone (TTA, Aldrich Co.)과 trioctylphosphine oxide (TOPO, Aldrich Co.)를 사용하였고, 유기용매로는 케로센, m-크실렌, 벤젠, 톨루엔, 헥산(Aldrich Co.)을 각각 사용하였다. 리튬 수용액의 제조에는 1.0 wt% 염산이 함유된 1,000 mg/L 리튬 표준용액(Aldrich Co.)을 사용하였다.

추출액은 유기용매인 케로센에 TTA와 TOPO를 혼합한 후, 마그네틱 바를 이용하여 약 30분간 충분히 교반하여 제조하였다. 리튬 수용액은 1,000 mg/L 리튬 표준용액을 희석하여 1.0 mg/L로 만든 후, 3종류의 알카리 물질을 사용하여 pH를 9.0~13.0으로 조절하여 제조하였다.

용매추출실험은 Fig. 2에 나타난 바와 같은 추출장치를 이용하여 수행하였다. 추출장치에 추출액과 리튬 수용액을 일정 비율로 혼합한 후, 60분간 교반하면서 추출을 진행하였다. 추출이 완료되면 침강조에서 두 상을 분리시켰다. 상분리가 완료되면 수용액 약 10 mL 정도를 채취하여 Flame-AAS (AAnalyst 300, Perkin-Elmer Co.)를 사용하여 리튬의 흡광도를 측정하는 방법으로 리튬의 농도를 결정하였다.

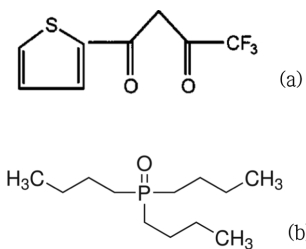


Fig. 1. Structure of (a) TTA (Thenoyltrifluoro acetone) and (b) TOPO (Trioctylphosphine oxide).

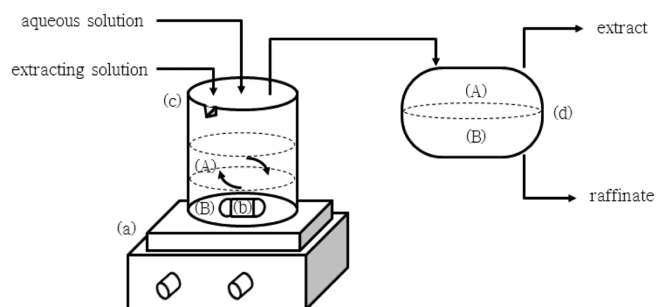


Fig. 2. Schematic diagram of solvent extraction apparatus. (A) extracting solution (B) aqueous solution, (a) stirrer (b) magnetic bar (c) extraction chamber (d) settler.

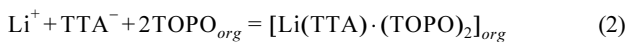
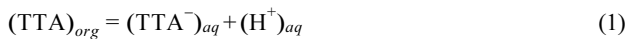
3. 결과 및 고찰

3-1. 추출제 및 유기용매의 영향

TTA는 킬레이트제로 사용되는 β -diketone으로서, Fig. 1(a)에 나타낸 바와 같이 R_1 과 R_2 가 2-thenoyl과 CF_3 로 치환된 구조를 갖고 있다. TTA는 이 두 치환기의 영향으로 산성이 증가한다. 산성이 높은 TTA는 나트륨이온, 칼륨이온, 리튬이온과 같은 1가 양이온들을 효과적으로 용매추출하는 것으로 보고되고 있다[9].

TTA와 혼합 사용하면 금속이온 추출에 시너지효과를 주는 이온쌍 첨가물로는 TOPO[10] 또는 TBA^+ [11]가 있다. 본 연구에서는 TOPO를 TTA와 혼합 사용하여 리튬이온 추출의 시너지 효과를 얻고자 하였다.

β -diketone인 TTA와 중성리간드인 TOPO는 리튬 이온과의 추출 반응을 통하여 리튬 이온을 추출한다. 이 추출반응은 TTA 1분자, 리튬 이온 1분자, TOPO 2분자가 아래와 같이 결합하여 유기금속화합물을 생성하는 방식으로 진행되는 것으로 알려져 있다[12].



이 반응에서 Li^+ 추출 반응평형상수는

$$K_{ex} = \frac{[Li(TTA) \cdot (TOPO)_2]_{org}}{[Li^+][TTA^-][TOPO]_{org}^2} \quad (3)$$

Li^+ 추출효율은

$$\text{추출효율(\%)} = \frac{[Li(TTA) \cdot (TOPO)_2]_{org}}{[Li^+]_0} \times 100 \quad (4)$$

$[Li^+]_0 = Li^+$ 초기농도

본 연구에서는 수용액 중의 리튬 이온을 추출하는 최적의 추출액을 선정하기 위하여, 먼저 각 추출제의 최적 농도를 결정하는 실험을 수행하였다. 리튬 이온의 초기농도를 1.0 ppm으로 고정하고, 추출제 TTA의 농도를 0.005, 0.007, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04 M로 변화시켜 추출제의 농도가 리튬 이온의 추출에 미치는 영향을 조사하여 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 이 때, 각각의 경우 TOPO의 농도는 TTA 농도의 2배였고, 추출액과 리튬 수용액의 부피비는 1:1이었다. 추출제를 희석시킨 유기용매로는 케로센을 사용하였고, 수용액의 pH는 10.21로 조절하였다.

Fig. 3을 보면, 추출효율은 추출제의 농도가 증가함에 따라 전반적으로 증가하는 것을 알 수 있다. TTA의 농도가 0.04 M (TOPO의 농도는 0.08 M)인 경우에는 추출효율이 98.62%까지 증가하지만, TTA의 농도가 0.02 M 이상인 영역에서는 추출제의 농도 증가에 따른 추출효율의 증가 속도가 크게 감소하는 것으로 나타났다. 이러한 실험 결과와 추출공정의 경제성을 고려하면, 1 ppm의 리튬 수용액으로부터 동일한 부피의 추출액을 사용하여 리튬 이온을 추출할 경우 추출제 최적 농도는 TTA 0.02 M, TOPO 0.04 M라는 결론을 얻을 수 있었다.

추출제를 희석시켜 추출액을 제조하는 유기용매가 리튬 이온의 용매추출에 미치는 영향을 조사하여 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 본 연구에서 사용한 유기용매는 아로마틱 계열의 벤젠, m-자이렌, 톨루엔과 파라핀계열의 케로센, 헥산을 사용하였다. Fig. 3의 결

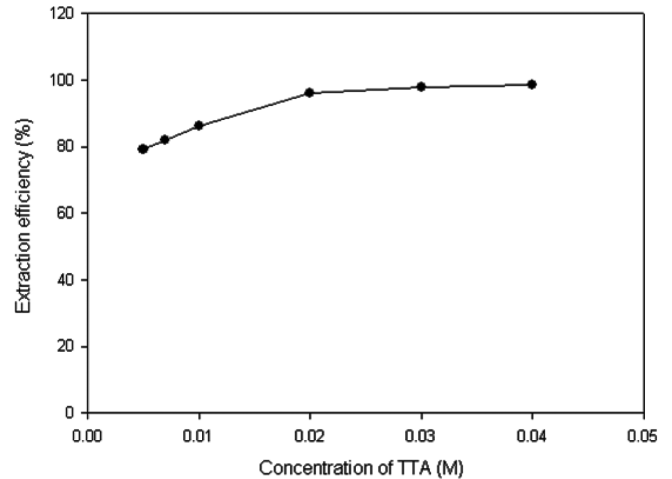


Fig. 3. Effect of extractant concentration on extraction efficiency of lithium ion in aqueous solution. $[Li^+]_0 = 1.0$ ppm, pH = 10.21, $[TTA]:[TOPO] = 1:2$.

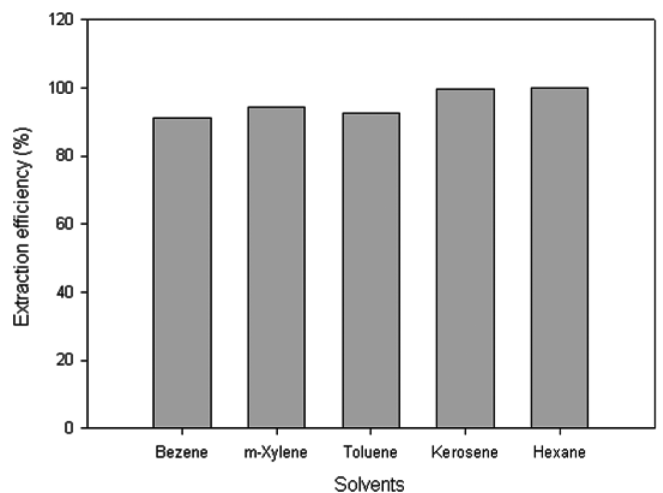


Fig. 4. Effect of organic solvent on extraction efficiency of lithium ion in aqueous solution. $[Li^+]_0 = 1.0$ ppm, pH = 10.75, $[TTA] = 0.02$ M, $[TOPO] = 0.04$ M.

과를 고려하여 추출액 중의 TTA와 TOPO의 농도를 각각 0.02 M과 0.04 M로 하고, 리튬 수용액의 pH는 10.75로 조절하여 리튬 이온 추출을 행하였다.

Fig. 4를 보면 5종의 유기용매 모두에서 추출효율은 90% 이상으로 양호하였으나, 아로마틱 계열인 벤젠, m-자이렌, 톨루엔을 사용한 경우의 추출효율이 파라핀계열의 케로센이나 헥산을 사용한 경우보다 다소 낮게 나타나는 것을 알 수 있다.

수용액 중의 금속 이온을 용매추출하는 공정에서 유기용매를 선정할 때는 추출효율 이외에도 공정 배출수 중의 잔류 유기물이 환경에 미치는 영향도 고려해야 한다[13]. 본 연구에서 사용한 각 유기용매 별 수질 기준 제한농도는 벤젠의 경우 0.01 mg/L, 톨루엔은 0.70 mg/L, m-크실렌은 0.50 mg/L, 헥산의 경우에도 0.18 mg/L로 매우 낮은 수치를 나타내고 있다. 그러나 케로센의 경우 리튬 용매 추출에서 99% 이상의 추출효율을 보이면서도, 수질 기준 제한농도가 1.00 mg/L로 낮아 추출액을 제조하는 유기용매로 가장 적합하다는 결론을 얻었다[14].

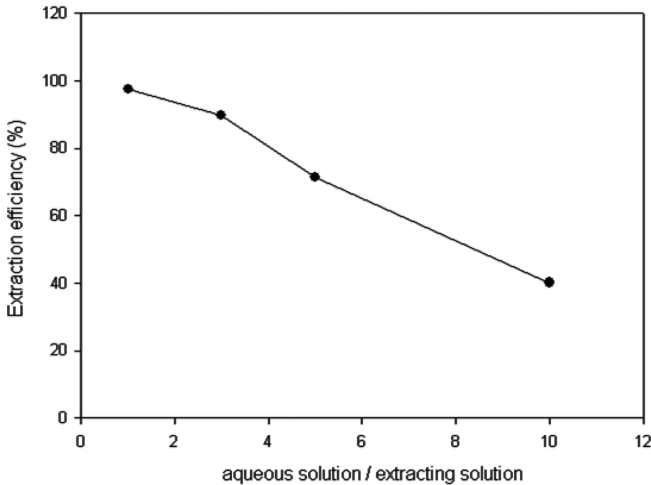


Fig. 5. Effect of the ratio of aqueous solution/extracting solution on extraction efficiency of lithium ion in aqueous solution. $[Li^+]_0 = 1.0$ ppm, $pH = 10.50$, $[TTA] = 0.02$ M, $[TOPO] = 0.04$ M, solvent = 100 mL.

3-2. 수용액/추출액 비의 영향

해수나 해수 농축수 중의 리튬 이온의 농도는 매우 낮으므로, 이 들로부터 리튬 이온을 회수하는 공정에서는 수용액/추출액의 비가 경제성을 결정하는 매우 중요한 인자가 될 수 있다.

따라서 본 연구에서는 수용액/추출액의 비가 리튬 이온의 추출 효율에 미치는 영향을 조사하여 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 케로센에 TTA 0.02M, TOPO 0.04 M을 혼합하여 제조한 추출액 100 mL를 사용하여, pH 10.50인 1 ppm 리튬 수용액의 양을 100, 300, 500, 1000 mL로 변화시켜 리튬 이온 추출 실험을 수행한 결과이다.

Fig. 5를 보면, 수용액/추출액의 비가 1.0인 경우에는 리튬 이온의 추출 효율이 97.35%로 매우 높지만, 리튬 수용액의 양이 증가할수록 추출 효율은 급격히 감소하는 것을 알 수 있다. 이러한 결과는 리튬 수용액의 양이 증가하면 추출 대상이 되는 리튬 이온의 양도 증가하게 되므로, 추출제인 TTA와 TOPO가 한계반응물이 되기 때문인 것으로 해석할 수 있다. 따라서 리튬 수용액의 양이 증가할수록 추출액 중의 추출제 TTA와 TOPO의 양을 증가시켜야 높은 추출 효율을 얻을 수 있을 것으로 예상된다.

3-3. 수용액 pH의 영향

TTA는 Fig. 6에 나타낸 바와 같이 TTA⁻와 H⁺로 해리되면서 TTA의 케톤기 중의 하나가 O⁻ 단일결합을 형성함으로써 추출반응이 진행된다. 따라서 TTA가 TTA⁻로의 전환률이 높을수록 리튬 이온의 추출효율이 높아지게 되는데, 이 때 리튬 수용액의 pH가 TTA의 생성에 영향을 미치는 것으로 추정된다.

리튬 수용액의 pH가 리튬 이온의 추출효율에 미치는 영향을 조사하기 위해서 리튬 수용액의 pH를 9.38~11.12로 변화시키면서 리튬 이온의 추출효율을 조사한 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 이 때 TTA와 TOPO의 농도를 각각 0.02 M과 0.04 M로 하고, 유기용매로는 케로센을 사용하여 실험을 진행하였다. 리튬 이온의 추출효율은 Fig. 7에 보는 바와 같이 pH가 증가함에 따라 pH 10.20까지는 지속적으로 증가하지만, 그 이상에서는 pH가 증가해도 추출효율은 97% 정도로 더 이상 증가하지 않는 것으로 나타났다. 이러한 실험 결과로부터 리튬 수용액으로부터 리튬 이온을 추출하는 최적의 pH는 10.20

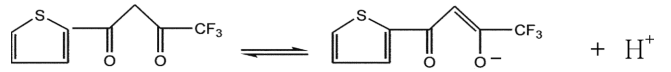


Fig. 6. Structure of HTTA and TTA⁻.

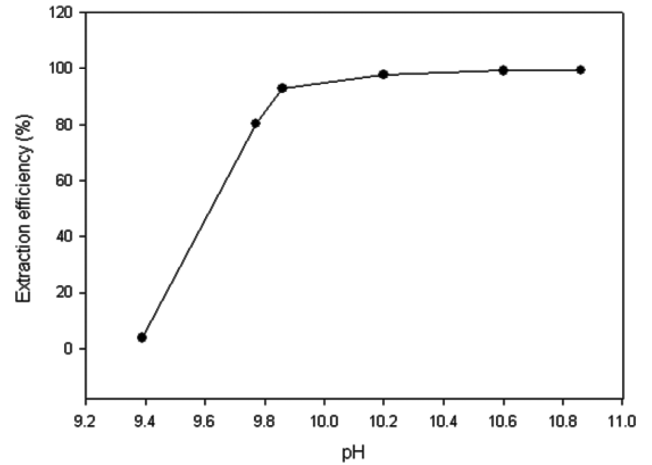


Fig. 7. Effect of pH on the extraction efficiency of lithium ion in aqueous solution. $[Li^+]_0 = 1.0$ ppm, $[TTA] = 0.02$ M, $[TOPO] = 0.04$ M.

이라는 결론을 얻을 수 있었다.

리튬 수용액의 pH를 조절하는데 사용된 염기의 종류가 리튬 추출에 미치는 영향도 조사하였다. 염기의 종류로는 암모니아수, 수산화나트륨, 수산화칼륨의 3가지 종류를 사용하여 pH를 9.00~13.00으로 조절 후 리튬 이온의 용매추출 효율을 비교해보았다. Fig. 8을 보면 수용액의 pH가 증가할수록 전반적으로 리튬 이온 추출효율은 증가하는 경향을 나타내었다. 그러나 NH₄OH를 사용하여 pH를 조절된 경우의 추출효율은 pH 10.00 이상에서부터 90% 이상의 효율을 보이지만, 수산화나트륨이나 수산화칼륨을 사용하여 pH를 조절된 경우에는 pH가 12.00 이상에서 90% 이상의 효율을 보인다. 이는 수산화나트륨이나 수산화칼륨에서 유리된 1가의 나트륨이나 칼륨 양이온들이 리튬 이온과 경쟁하여 리튬 이온의 용매추출을 방해하기 때문인 것으로 사료된다. 따라서 리튬 용매추출에 사용하는 pH 조절 염기는 암모니아 수용액이 가장 효율적인 것으로 사료된다.

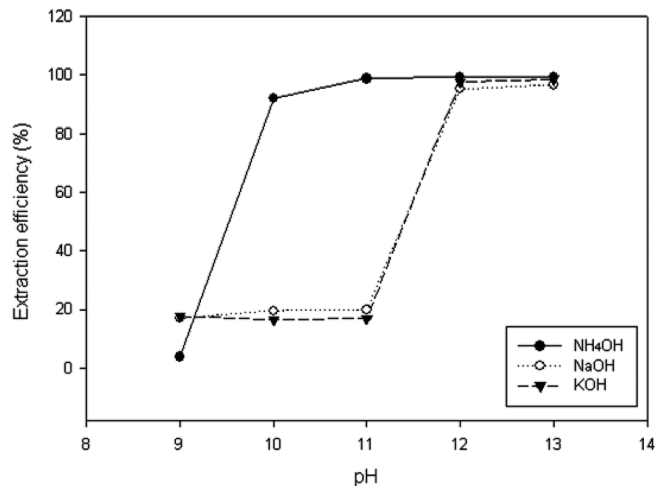


Fig. 8. Effect of base type on extraction efficiency of lithium ion in aqueous solution. $[Li^+]_0 = 1.0$, $[TTA] = 0.02$ M, $[TOPO] = 0.04$ M.

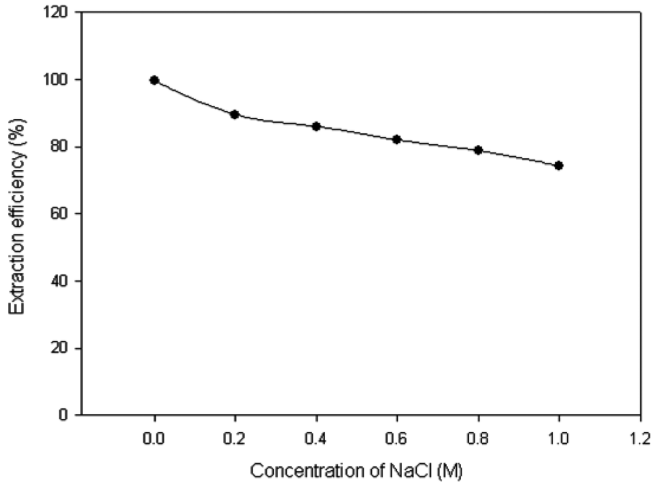


Fig. 9. Effect of NaCl concentration on extraction efficiency of lithium ion in aqueous solution. $[Li^+]_0 = 1.0$ ppm, $pH = 10.80$, $[TTA] = 0.02$ M, $[TOPO] = 0.04$ M.

3-4. 염 첨가 영향

Fig. 8에서 보는 바와 같이 1가의 금속인 나트륨이나 칼륨 이온이 낮은 pH(12.00 이하)에서 리튬 이온의 추출에 영향을 미친다는 것이 실험적으로 조사되었다. 해수 중에는 나트륨 이온이 10,500 mg/L (0.46 M), 칼륨 이온은 380 mg/L (0.0097 M)로 상당히 많은 양이 들어 있다[4]. 따라서 해수 내의 리튬 이온 용매추출에서 나트륨 이온, 칼륨 이온과 같은 1가 양이온이 추출효율을 떨어뜨릴 것으로 예상된다.

해수 중에 가장 많이 함유된 것으로 알려진 염화나트륨의 첨가가 리튬 이온의 추출 효율에 미치는 영향을 조사하여 그 결과를 Fig. 9에 나타내었다. 암모니아수로 pH를 10.80으로 조절한 1.0 ppm의 리튬 수용액에 염화나트륨을 0.0~1.0 M 첨가하여 리튬 이온의 추출효율을 조사하였다. 이 때 추출액으로는 TTA와 TOPO의 농도가 각각 0.02, 0.04 M인 케로센 용액을 사용하였다.

Fig. 9를 보면, 염화나트륨을 첨가하지 않은 경우의 추출효율은 99.30%이지만 0.2 M의 염화나트륨을 첨가하였을 때 효율은 86.46%, 0.4 M의 경우 85.98%, 0.6 M은 81.95%, 0.8 M은 78.83%, 1.0 M의 염화나트륨을 첨가하였을 때는 추출 효율이 74.32%까지 떨어지는 것을 알 수 있다. 이러한 결과로부터 나트륨 이온과 같은 1가의 금속 이온은 리튬 이온의 용매추출 효율을 떨어뜨리는 것을 알 수 있다. 따라서 해수 내 리튬을 추출하는 공정에서는 나트륨 이온, 칼륨 이온과 같은 1가 이온들의 제거가 필수적이라는 예측을 할 수 있다.

4. 결 론

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

(1) 추출제 TTA와 TOPO를 1:2의 비율로 혼합 사용하면 수용액 중의 리튬 이온을 효과적으로 추출할 수 있었으며, 유기용매로는 파라핀 계열의 케로센이 가장 효율적이었다.

(2) 수용액/추출액의 비가 1인 경우 추출제 최적 농도는 TTA 0.02 M, TOPO 0.04 M이었다. 수용액/추출액의 비가 증가할수록 추

출 효율은 감소하였다.

(3) 수용액 중의 리튬 이온 용매추출에서 수용액의 pH가 증가할수록 추출효율은 증가하여 pH가 10.2 이상인 경우에는 97% 이상의 추출효율을 나타내었다. pH 조절에 암모니아 수용액을 사용하면 낮은 pH에서도 높은 추출효율을 얻을 수 있었다.

(4) 리튬 이온 용매추출에서 나트륨 이온과 같은 1가 양이온의 함량이 증가할수록 추출효율은 감소하므로 염의 제거를 통한 추출효율 향상이 필요하다.

참고문헌

- Kim, Y. I., Sim, G. J. and Yu, H. S., "The Supply of Lithium in Rare Metals and the Analysis of Technology Trend," *Korea Institute of Science and Technology Information*, 1-3(2011).
- Brian, W. J., "2007 Minerals Yearbook," U.S. Geological Survey Minerals Yearbook, Lithium (advance release), 44.1-44.8(2007).
- Brin, A., "Mineral Resources of Seawater," *Annales des Mines*, **11-12**, 83-90(1982).
- Lee, J. C., "Current Status in the Recovery of Metal Value from Seawater," *The Korean Society for Geosystem Engineering*, **42**(5), 513-522(2005).
- Driscoll, M. J. and Best, F. R., "Progress Toward the Recovery of Uranium from Seawater," MIT Department of Nuclear Engineering USA, Report No. MIT NE-256(1982).
- Yangase, K., Yoshinaga, T., Kawano, K. and Matsuoka, T., "The Recovery of Lithium from Geothermal Water in the Hatchobaru Area of Kyushu," *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **56**, 2490(1983).
- Ooi, K., Miyai, Y., Katoh, S. and Abe, M., "Recovery of Lithium from Sea Water," *Bull. Soc. Sea Water Sci. Jpn.*, **42**(5), 219-227(1989).
- Lee, J. C. and Choi, S., "Solvent Extraction of Pentachlorophenol(PCP) from PCP-treated Wood," *Korean Chem. Eng. Res.(HWA-HAK KONGHAK)*, **44**(2), 227-233(2006).
- Ishimori, K., Imura, H. and Ohashi, K., "Effect of 1,10-phenanthroline on the Extraction and Separation of Lithium (I), Sodium (I) and Potassium (I) with Thenoyltrifluoroacetone," *Anal. Chim. Acta*, **454**, 241-247(2002).
- Kim, Y. S., Choi, I. G., Choi, J. M. and Lee, C. W., "Studies on Equilibria and Analytical Applications of Synergistic Solvent Extraction (II). Determination of Trace Lithium in Sea Water using TTA and TOPO," *Bull. Korean Chem. Soc.*, **21**(9), 855-859(2000).
- Saeed, M. M., Ahmed, M. and Ali, A., "Mixed Ligand Complexation in the Extraction of Dy(III) and Sm(III) with the HTTA-TBA Synergic System," *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **164**(1), 1-11(1992).
- Kim, Y. S., Choi, G. I. and Choi, J. M., "Chemical Equilibrium and Synergism for Solvent Extraction of Trace Lithium with Thenoyltrifluoroacetone in the Presence of Trioctylphosphine Oxide," *Bull. Korean Chem. Soc.*, **24**(10), 1495(2003).
- Lee, H. S. and Yoo, J. W., "Removal of Polyaromatic Hydrocarbons from Scrap Tires by Solvent Extraction," *Korean J. Chem. Eng.*, **28**(4), 1065-1069(2011).
- "Revised Agenda of the Statute Regarding Water Quality Standards or Inspection of Drinking Water," *Dep. of Env. Korea*, **9**, (2001).