

태안화력발전소 비산재로부터 리튬용출연구

A Study on Lithium Leaching from the Fly Ash of Taeon Electric Power Plant

김 강 주(Kangjoo Kim)^{1,*} · 이 은 규(Eungyu Lee)¹ · 이 재 철(Jae-Cheol Lee)²
황 수 연(Soo-Yeon Hwang)² · 김 창 현(Chang-hyeon Kim)²

¹군산대학교 환경공학과

(Dept. of Environmental Engineering, Kunsan National University, Kunsan, Jeonbuk 573-701, Korea)

²한국서부발전(주)

(Korea Western Power Co., Ltd., Gangnam Finance Center, Gangnam-gu, Seoul 135-984, Korea)

요약 : 본 연구에서는 (주)한국서부발전의 태안화력발전소에서 생산된 비산재로부터 Li의 용출을 고찰하였다. 본 연구에서는, 반응용액:석탄회 비율, 반응용액의 종류(해수, 증류수), CO₂가스의 조건에 따른 Li 용출량을 관찰하였다. 실험 결과, 반응용액의 Li 농도는 고체:용액 비율이 증가함에 따라 계속하여 증가하는 양상을 보였다. 비산재 단위 질량당 Li 용출은 증류수를 사용하였을 때, 그리고 CO₂가스의 용해가 제한되었을 때 증가되었으며, 이는 그러한 조건에서 CaCO₃의 침전이 억제되었기 때문이다. 해수내 Li의 흡착추출에 방해되는 Mg²⁺도 고체:용액 비율 증가시킴으로써 효과적으로 제거할 수 있었다.

주요어 : 리튬, 비산재, 리튬 추출, CaCO₃, 회침전지

ABSTRACT : The leaching of Li from fly ashes was studied. The fly ash produced from the Taeon electric power plant of the Korea Western Power Co., Ltd. was used for this study. The Li leaching was observed according to the changes in solid:solution ratio, solution types (seawater or deionized water), and the CO₂ condition in the atmosphere. The results showed that the Li concentrations in the solution increased continuously as the solid:solution ratio increased. The Li leaching per unit mass of fly ash was greater when the deionized water was used for the experiment and when the CO₂ dissolution is limited during the reaction because the precipitation of CaCO₃ is suppressed under those conditions. At high solid:solution ratio, Mg²⁺, the ion preventing the Li extraction from seawater by adsorption, was effectively removed from the seawater.

Key words : Lithium, fly ash, Li extraction, CaCO₃, ash pond

서 론

리튬은 2차전지, 의약품 등 산업 다방면에서 중요하게 사용된다(Hamzaoui *et al.*, 2003). 최근에는 전기자동차, 휴대폰, 노트북컴퓨터 시장의 확대에

따라, 리튬배터리 생산이 크게 증가되고 있어 최근에는 리튬의 가격이 탄산리튬기준으로 톤당 700만 원을 호가하고 있는 상황이다. 리튬의 수요는 향후에 기하급수적으로 증가될 수도 있을 것으로 전망되고 있다(양우철, 2009). 이에 따라, 많은 국가에서는 리튬자원의 확보에 많은 관심을 보이고 있는

*교신저자: kangjoo@kunsan.ac.kr

실정이다. 전세계 리튬자원의 수급현황을 볼 때, 리튬은 주로 염호나 페그마타이트 광석으로부터 생산된다(김유동 외, 2010; 이진용, 2010). 최근에는 해수에 용존된 리튬을 흡착제를 이용하여 흡착시키고, 다시 산처리하여 흡착된 리튬을 탈착시킴으로써 고농도의 리튬용액을 얻는 기술이 개발된 바 있다(정경우 외, 2011). 그러나 Li^+ 의 흡착은 Mg^{2+} 에 의하여 방해받을 것이라는 단점이 있으며, 해수에는 Mg^{2+} 가 약 1,290 ppm이 용존되어 있다(Drever, 1997). 이는 해수 내 양이온 중 Na^+ 다음으로 많은 것이다. 따라서 해수로부터 Li^+ 을 효과적으로 추출하려면, CaO나 NaOH 등을 해수와 반응시켜, Mg^{2+} 를 침전시켜야 한다. 또한, 해수에 용존된 Li^+ 의 농도(평균 180 ppb)가 낮아 이를 흡착, 회수하려면 많은 양의 해수를 처리해야 할 뿐 아니라, 많은 시간이 소요된다는 단점이 있다.

석탄회에는 일반적으로 Li이 150~200 ppm 정도 포함되어 있는 것으로 알려져 있다(이성식 외, 1994; Font *et al.*, 2001). 아울러, 국내 화력발전소에서는 석탄 연소 부산물이 연간 800만 톤 이상 배출되고 있다. 이는 이론상으로 석탄회에서 약 6,400~8,500 톤의 탄산리튬(Li_2CO_3)을 생산할 수 있고, 이를 가격으로 환산하면 380~511억원(탄산리튬 톤당 600만원 기준)에 해당한다. 따라서, 석탄회로부터의 리튬회수에 관련된 연구가 시급하다고 할 수 있다. 본 연구에서는 석탄회로부터 리튬 생산 가능성을 검토하기 위하여 석탄회로부터의 리튬 용출 관계를 실험을 통하여 고찰하였다.

재료 및 방법

비산재

본 연구에서는 태안화력발전소에서 생산된 비산재를 이용하여 용출실험을 수행하였다. 본 실험에 이용된 비산재는 전기집진장치로 회수된 이후 물과는 반응하지 않았던 것들이다.

용출실험

비산재-증류수 반응

이같은 측정은 석탄회를 각각 1, 5, 10, 50, 100 g을 20% CO_2 가스로 폭기하면서 증류수 200 mL와 30분간 반응시키는 방법으로 이루어졌다. 여기에서 반응용액을 CO_2 가스로 폭기한 것은 물의 pH

를 낮춤으로써 반응용액이 방해석(CaCO_3), 백운석($\text{Ca}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{CO}_3$)과 같은 광물에 대하여 가능한 한 불포화상태를 유지시키기 위함이었다.

비산재-해수 반응

국내 발전소에서는 해수를 이용하여 석탄회슬러리(slurry)를 만들어 처리하고 있으므로 같은 실험을 해수와 반응시키면서도 수행하였다. 해수와 반응실험을 2가지 측면에서 이루어졌다. 첫 번째는 CO_2 가스로 폭기하면서 해수와 반응시키는 것이며, 두 번째는 대기와 평형을 이루도록 하면서 해수와 반응시키는 것이다. 본 실험에서는 석탄회 1, 5, 10, 50, 100, 200 g을 해수 200 mL와 섞고 20% CO_2 가스 또는 공기로 폭기하면서 30분간 반응시켰다. 본 실험에 이용된 해수는 군산시 비응도 연안에서 채수되었다. 특히, 해수는 방해석(CaCO_3)에 대하여 이미 포화되어 있기 때문에, 석탄회로부터 발생하는 대부분의 Ca^{2+} 가 CaCO_3 로 침전될 수 있다. 따라서, 석탄회가 해수와 반응하는 상황에서는 CO_2 가스를 폭기하게 되면 CaCO_3 의 침전이 왕성하게 이루어질 수 있으며, 이때 용출된 Li^+ 이 불순물로 CaCO_3 와 함께 다시 침전할 수 있다. 이에 의한 영향을 관찰하기 위하여 첫 번째 실험에서는 CO_2 가스를 폭기하면서 Li의 용출량을 관찰하였다.

해수 : 비산재 비율변화 실험

본 연구에서는 용존 Li^+ 의 추출에 방해가 되는 해수 내 Mg^{2+} 를 해수 : 석탄회의 비율을 조절하는 방법으로 제거할 수 있는지도 검토하였다. 본 실험을 위해서 석탄회 각 10, 50, 100, 200 g을 20% CO_2 가스로 폭기하면서 비응도 해수 200 mL와 30분간 반응시킨 후의 반응용액 내 pH, Ca^{2+} , Mg^{2+} , Li^+ 의 농도를 측정하였다. 이와 같은 실험은 대기와 평형을 시키면서도 수행되었다.

화학분석 및 포화지수 계산

본 실험의 반응용액은 0.45 μm 막여과지로 여과한 다음, 원자흡수분광분석기로 Ca, Mg, Na, K, Li를 분석하였다. 알칼리도는 여과된 용액을 이용하여 그랜적정법으로 분석하였다. 용액의 pH는 여과 이전에 분석하였다. 분석된 용액에 대한 포화지수(saturation index, SI)는 PHREEQC (Parkhurst and Appelo, 1999)라는 지구화학 프로그램을 이용하여 계산하였다.

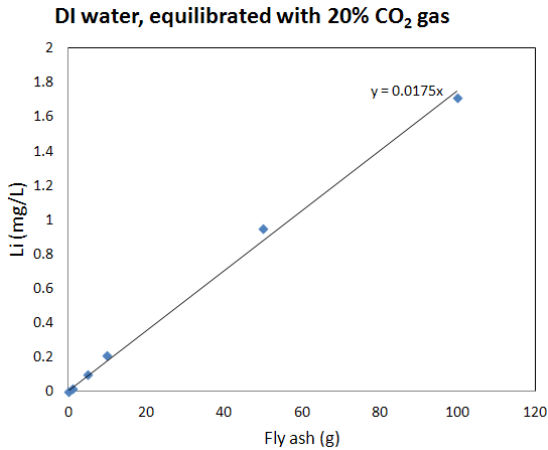


Fig. 1. Li leaching from the reaction of 1, 5, 10, 50, and 100 g fly ash with 200 mL deionized water by bubbling 20% CO₂ gas for 0.5 hr.

결 과

비산재-증류수 반응

실험 결과, 용출된 Li의 양은 석탄회의 양이 증가됨에 따라 선형으로 증가되는 양상을 보였다(그림 1). 태안화력에서 발생된 석탄회를 이용하여 Li 용출량을 측정한 결과, 석탄회 1 g당 평균 3.5 µg 정도이었다. 그러나, 결과를 자세히 관찰하면, 증류수에 대한 석탄회의 비가 낮을 때는 Li 용출이 4.0 µg/g-ash로 다소 높았으며, 그 비가 높을 때는 이보다는 다소 작은 3.4 µg/g-ash의 Li 용출량을 보였다. 이처럼 석탄회의 양이 높을 때, 용출되는 Li의 양이 작은 것은 석탄회에서 발생된 Ca²⁺가 CaCO₃로 침전함에 따라 석탄회에서 용출된 Li이 미량 다시 침전하기 때문으로 판단된다. 실제로 석탄회 50 및 100 g을 이용한 실험의 경우는 20% CO₂ 가스로 폭기하였음에도 불구하고 반응 이후 CaCO₃에

대한 포화지수가 각각 1.53, 2.67로 과포화되었다. 그러나, 석탄회의 비율이 작을 때는 반응 이후에도 CaCO₃에 대하여 불포화 상태에 있었다.

비산재-해수 반응

비용도 해수의 Ca, Mg농도는 일반 해수보다 낮았으며, Li의 농도는 다소 높았다(표 1). 비용도 해수의 Ca, Mg 농도가 낮은 이유는 비용도 해역이 금강과 새만금 방류수에 크게 영향을 받는 지역이기 때문으로 판단된다. 그러나 일반해수와 마찬가지로 비용도 해수도 방해석(CaCO₃) 및 백운석(Ca_{0.5}Mg_{0.5}CO₃)에 대하여는 포화되어 있었다(표 1). 해수는 이미 CaCO₃에 대하여 포화되어 있기 때문에, 석탄회에서 발생하는 Ca²⁺는 CaCO₃를 침전시키는 데에 이용될 수 있다. 대부분의 석탄회에는 Ca와 같은 알칼리 성분을 많이 포함하고 있어, 물과 반응했을 때, 물의 pH를 급격히 증대시킨다. 석탄회와 반응에 의해 야기되는 pH는 석탄회: 물의 비, 석탄회 내의 알칼리 함량 등에 따라 달라지나, 국내화력발전소의 회침전지(ash pond)는 석탄회와의 반응에 의해 알칼리성을 띠며, 상당수는 pH 10을 상회하기도 한다. 이렇게 높은 pH 조건에서는 이산화탄소의 용해도가 급격히 증가되며, 이산화탄소가 물에 녹게 되면 pH는 다시 낮아지게 된다. 용존 이산화탄소량이 증가되면 다음과 같은 반응이 연속적으로 일어나, CO₃²⁻의 농도도 급격히 증가하며, CO₃²⁻는 석탄회에서 발생된 Ca²⁺와 반응하여 CaCO₃로 침전하게 된다.

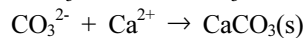
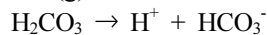


Table 1. Chemistry of the seawater used in this study and that reported for the normal seawater

	pH	Ca (mg/L)	Mg (mg/L)	Li (mg/L)	SI _{cal}	SI _{dol}
This study	7.84	204	912	0.227	0.08	0.62
Normal seawater*	8.0-8.1	411	1290	0.180	0.66	1.64

SI_{cal}, SI_{dol}: Saturation indices for calcite (CaCO₃) and dolomite (Ca_{0.5}Mg_{0.5}CO₃)

* From Drever (1997)

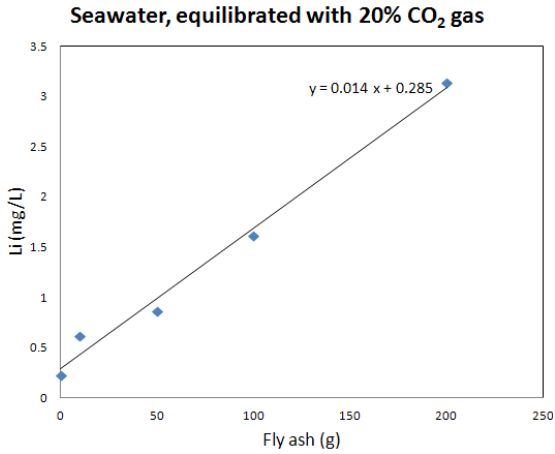


Fig. 2. Li leaching from the reaction of 1, 5, 10, 50, and 100 g fly ash with 200 mL seawater by bubbling 20% CO₂ gas for 0.5 hr.

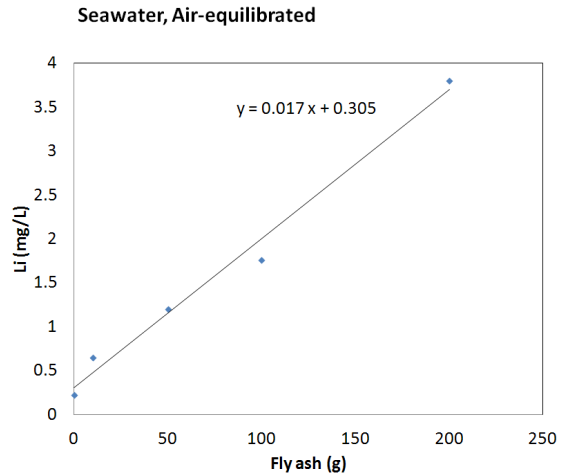


Fig. 3. Li leaching from the reaction of 1, 5, 10, 50, and 100 g fly ash with 200 mL deionized water by bubbling air for 0.5 hr.

CO₂가스를 폭기하면서 Li 용출량을 관찰한 첫 번째 해수 실험결과(그림 2), 전체적인 Li 용출량은 2.8 µg/g-ash로 증류수를 이용한 같은 실험결과(3.5 µg/g-ash; 그림 1)보다 작았다. 그러나, 이전 실험과 마찬가지로 해수에 대한 석탄회의 비율이 증가됨에 따라 Li의 농도가 꾸준히 증가되는 양상을 보였다. 본 실험에서 Li의 용출량이 낮아진 것은 석탄회로부터 용출된 Li의 일부가 CaCO₃와 함께 침전됨을 반영하는 것으로 보인다.

대기를 30분간 폭기하며 Li 용출량을 관찰한 두 번째 해수실험(그림 3)에서도 해수에 대한 석탄회 비율이 클수록 반응용액 내 Li의 농도가 계속해서 증가되는 양상을 보였다. Li 용출량(3.4 µg/g-ash)은 증류수를 이용한 실험의 경우(3.5 µg/g-ash; 그림 1)보다는 다소 작았지만 그 차이는 크지 않았다. 그러나, CO₂를 폭기시키는 해수실험(그림 2)때보다는 컸다. CO₂ 폭기가 없으면 용액 내 CO₃²⁻의 농도가 높지 않아 해수와의 반응에서도 CaCO₃의 침전이 왕성하게 일어날 수 없으며, Li의 용출도 크게 방해받지 않는다.

이처럼 실험 조건별 Li 용출량이 다소 차이는 있었지만 모든 실험에서 물 : 석탄회 비율에 의하여 Li 농도가 결정되었으며, 이는 물 : 석탄회 비율을 조절하거나, 1차 반응된 물을 재순환하여 신규 석탄회와 다시 반응시키는 방법을 이용한다면 얼마든지 고농도의 Li 농축 용액을 만들어 낼 수 있음을 지시한다. 그러나, 석탄회에서의 Li 용출량은

연소방식, 원탄의 성상에 따라 다를 것으로 예상되므로, 발전소에 따라서는 석탄회로부터의 Li 용출율의 차이가 있을 것으로 예상된다.

비산재 : 해수 비율 조절에 따른 용존 Mg²⁺ 반응

용존 Mg²⁺는 Li⁺이 산화망간흡착제에 흡착되는 것을 방해하는 것으로 알려져 있으며(정경우 외 2011), 일반해수 내의 용존 Mg²⁺의 농도는 1,290 mg/L로 양이온들 중 Na⁺ 다음으로 많다(표 1; Drever, 1997). 본 연구에 이용된 비오도 해수도 912 mg/L의 높은 Mg²⁺ 농도를 보였다. 본 연구에서는 해수 내 Mg²⁺는 해수 : 석탄회의 비율을 조절하는 방법으로 제거할 수 있었다. 표 2는 석탄회를 해수 200 mL와 CO₂(20%) 가스로 폭기하면서 30분간 반응시킨 후의 pH, Ca²⁺, Mg²⁺, Li⁺의 농도이다. 본 실험 결과를 보면 해수에 대한 석탄회의 비율이 증가할수록 용액 내 Mg²⁺의 농도는 급격히 줄어들음을 알 수 있다. 특히 해수 : 석탄회 혼합비가 200 mL : 200 g이었을 때, Mg²⁺의 농도는 42 ppm으로 줄었으며, 이는 해수 원수기준으로 95.4%가 제거된 것이다. CO₂를 폭기하지 않고 수행한 같은 실험에서도 비슷한 양상을 보였으며, 해수 : 석탄회 혼합비가 200 mL : 200 g이었을 때 석탄회와 반응한 해수 내 Mg²⁺농도는 0.13 ppm으로 줄었다(표 3). 이는 해수 원수기준으로 99.98%가 제거된 것이다. 이처럼, 대기와 평형을 시켰을 때, 그리고 반응 용

Table 2. The changes in chemical compositions by the changes in solid : solution ratios (20% CO₂ bubbling for 0.5 hr)

solid (g) : solution (ml)	pH	Ca ²⁺ (ppm)	Mg ²⁺ (ppm)	Li ⁺ (ppm)
10 : 200	6.22	284	936	0.62
50 : 200	6.24	533	941	0.85
100 : 200	7.80	944	894	1.62
200 : 200	8.17	2310	42	3.14

Table 3. The changes in chemical compositions by the changes in solid : solution ratios (air bubbling for 0.5 hr).

solid (g) : solution (ml)	pH	Ca ²⁺ (ppm)	Mg ²⁺ (ppm)	Li ⁺ (ppm)
10 : 200	9.49	308	902	0.65
50 : 200	9.58	675	788	1.12
100 : 200	9.83	1231	520	1.76
200 : 200	11.54	2522	0.13	3.81

액에 대한 석탄회의 비율이 높을 때, Mg²⁺ 제거 효율이 좋은 것은 높은 pH가 유도되어 브루사이트 (Mg(OH)₂)와 같은 Mg를 함유한 2차광물들이 침전되어 나타난 현상으로 판단된다. 따라서, 해수보다는 담수를 이용하였을 때, CO₂의 용해가 방해되는 조건일 때, 그리고 물:석탄회 비율이 높을 때, Mg²⁺의 제거효율은 높아진다. 아울러, 1차 반응시킨 용액을 새로운 석탄회와 다시 반응시킨다면, 낮은 물:석탄회 비율로도 고농도의 Li⁺ 용액을 생산할 수 있을 뿐 아니라, 높은 Mg²⁺ 제거효율도 얻을 수 있을 것이다.

회침전지 내 Li 농도

석탄회로부터의 Li 용출이 쉽게 일어난다면, 회침전지에도 Li⁺가 농집되어 있을 것으로 판단되어, 화력발전소 회침전지 내 리튬농도를 조사하였다. 회침전지 내 Li 농도가 조사된 경우는 여성구(2002)가 서천화력발전소의 회침전지에서 조사한 경우가 유일하였다. 여성구(2002)의 결과를 보면 회침전지에서의 Li 농도는 1.93~2.85 ppm으로, 일반 해수의 평균(180 ppb)보다는 10~17배 가량 높았으며, 이는 본 실험에서 태안화력발전소에서 생산된 석탄회를 대상으로 해수 또는 증류수 200 mL : 석탄회 100 g의 비율로 반응시켜 얻어진 농도보다도 1,000

ppb 이상 높은 값이다. 이러한 결과는 화력발전소 회침전지에서 흡착방식을 이용하여 Li를 회수한다면, 해수에서 Li를 회수하는 것보다 훨씬 효율적임을 지시한다.

결 론

1) 석탄회를 물(해수, 담수)과 반응을 시키게 되면 Li이 용출되며, 반응용액에 대한 석탄회의 비율을 조절하는 방법으로 고농도의 Li 농축용액을 만들 수 있다. 또는, 1차 반응용액을 순환시켜 새로운 석탄회와 다시 반응시키는 방법으로도 고농도의 Li 농축 용액을 만들 수 있을 것으로 보인다.

2) 해수에는 Li의 흡착 추출에 방해가 되는 Mg²⁺의 농도가 매우 높으나, 이 역시 반응용액에 대한 석탄회의 비율을 조절하는 방법으로 99% 이상을 제거할 수 있었다.

3) 따라서, 석탄회와의 반응을 통하여 Mg²⁺ 농도가 매우 낮은 고농도의 Li 용액을 생산할 수 있었다.

4) 석탄회 처리장의 회침전지에서의 Li 농도는 해수보다 매우 높기 때문에, 기존의 해수 리튬 추출기술을 적용하면, 해수에서보다 훨씬 효율적으로 Li를 추출할 수 있을 것으로 예상된다.

사 사

본 연구는 한국서부발전(주)이 연구비를 지원한 “석탄 회에서 희유금속 생산 타당성 조사 연구”과제의 일환으로 수행되었습니다.

참고문헌

김유동, 고진석, 허철호, 김성용 (2010) 세계리튬자원 현황과 수급. *자원환경지질*, 43, 283-289.

양우철 (2009) 해양용존 리튬추출 시장자료: 리튬수요량과 공급량사이의 불균형에 주목. (주)세종기술거래소, 17p.

여성구 (2002) 해수-석탄회 반응에 대한 지화학적 현장 연구: 서천화력발전소 회처리장에 대하여. 석사학위논문, 군산대학교 환경공학과.

이진용 (2010) 염대수층 내 리튬 추출에 대한 고찰. *지질학회지*, 46, 317-329.

이성식, 강봉근, 김종화 (1994) 연소재로부터 유가금속의 분리회수에 관한연구. *화학공학*, 32, 300-307.

정경우, 이진영, 김준수, 윤호성, 김철주, 정강섭, 김병규 (2011) 염수에서의 고순도 탄산리튬 제조 방법(대한민국 특허). 등록번호101047984 (2011.07.04).

Drever, J.I. (1997) *Geochemistry of Natural Waters:*

The Surface and Groundwater Environments. (3rd Ed.), Prentice-Hall Inc. Englewood Cliffs, NJ.

Font, O., Querol, X., Plana, F., López-Soler, A., Chimenos, J.M., March, M.J., Espiell, F., Burgos, S., Peña, F.G., and Alliman, C. (2001) Occurrence and distribution of valuable metals in fly ash from Puertollano IGCC power plant, Spain. 2001 International Ash Utilization Symposium, Center for Applied Energy Research, University of Kentucky, Paper #98.

Hamzaoui, A.H., M'nif, A., Hammi, H., and Rokbani, R. (2003) Contribution to the lithium recovery from brine. *Desalination*, 158, 221-224.

Parkhurst, D.L. and Appelo, C.A.J. (1999) User's guide to PHREEQC (version 2)—Computer Program for Speciation, Batch-Reaction, One-Dimensional Transport, and Inverse Geochemical Calculations, USGS Water-resources Investigations Report 99-4259.

접수일(2012년 6월 22일), 수정일(1차 : 2012년 6월 25일), 게재확정일(2012년 6월 26일)