



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2017년09월19일  
 (11) 등록번호 10-1779805  
 (24) 등록일자 2017년09월13일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
 C22B 26/12 (2006.01) C22B 3/24 (2006.01)  
 (21) 출원번호 10-2011-0079658  
 (22) 출원일자 2011년08월10일  
 심사청구일자 2016년06월22일  
 (65) 공개번호 10-2012-0024423  
 (43) 공개일자 2012년03월14일  
 (30) 우선권주장  
 JP-P-2010-181067 2010년08월12일 일본(JP)  
 JP-P-2011-169342 2011년08월02일 일본(JP)  
 (56) 선행기술조사문헌  
 JP2010029797 A\*  
 JP4188692 B2\*  
 \*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자  
 고쿠리츠켄큐가이하츠호정 니혼젠시료큐켄큐가이하 츠기코  
 일본국 이바라키 나카군 도카이무라 오아자 후나 이시카와 765-1  
 (72) 발명자  
 호시노 츠요시  
 일본국 이바라키켄 히가시이바라키군 오아라이마치 나리타쵸 4002만치 제켄 아토믹 에너지 에이전시 오아라이 켄큐카이하츠센터 나이  
 오이카와 후미아키  
 일본국 이바라키켄 히가시이바라키군 오아라이마치 나리타쵸 4002만치 제켄 아토믹 에너지 에이전시 오아라이 켄큐카이하츠센터 나이  
 (74) 대리인  
 하영욱

전체 청구항 수 : 총 22 항

심사관 : 이철환

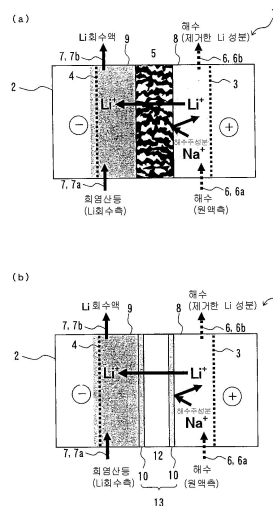
(54) 발명의 명칭 리튬 회수 방법 및 리튬 회수 장치

**(57) 요약**

(과제) 공업화가 용이하며, 리튬을 포함하는 해수 등의 저농도의 용액으로부터 리튬을 선택적으로 효율 좋게 회수할 수 있는 리튬 회수 방법을 제공한다.

(해결수단) 리튬 이온을 포함하는 용액중에서 리튬 이온을 선택적으로 분리 회수하는 리튬 회수 방법으로서, 애노드 전극(3)과 캐소드 전극(4) 사이에 리튬 이온 선택성을 갖는 이온 액체를 함침시킨 리튬 이온 선택적 투과막(5)으로 분획해서 상기 애노드 전극(3)측에 리튬 용액 셀(8), 상기 캐소드 전극(4)측에 리튬 이온 분리 회수 셀(9)을 형성하고, 상기 리튬 용액 셀(8)에 상기 용액을 공급하고, 전기 투석법에 의해 상기 리튬 이온 선택적 투과막(5)을 투과해서 상기 리튬 이온 분리 회수 셀(9)에 투석되는 리튬 이온을 회수한다.

**대표도 - 도1**



**명세서**

**청구범위**

**청구항 1**

애노드 전극과 캐소드 전극 사이에 리튬 이온과 다른 양이온에 대하여 리튬 이온 선택성을 갖는 이온 액체를 함유하는 리튬 이온 선택적 투과막을 배치함으로써 전기 투석조를 분획해서 상기 애노드 전극측에 리튬 이온과 다른 양이온을 포함하는 용액이 공급되는 리튬 용액 셀, 상기 캐소드 전극측에 리튬 이온 분리 회수 셀을 형성하고, 상기 리튬 용액 셀에 상기 용액을 공급하고, 전기 투석법에 의해 상기 리튬 이온 선택적 투과막을 다른 양이온으로부터 선택적으로 투과해서 상기 리튬 이온 분리 회수 셀에 투석되는 리튬 이온을 다른 양이온으로부터 선택적으로 분리 회수하는 것을 특징으로 하는 리튬 회수 방법.

**청구항 2**

애노드 전극과 캐소드 전극 사이에 리튬 이온과 다른 양이온에 대하여 리튬 이온 선택성을 갖는 이온 액체를 함유하는 복수의 리튬 이온 선택적 투과막을 배치함으로써 전기 투석조를 분획함과 아울러 인접한 상기 리튬 이온 선택적 투과막 상호 사이를 음이온 투과막의 배치로 분획해서 상기 리튬 이온 선택적 투과막 사이에 두고 상기 애노드 전극측에 리튬 이온과 다른 양이온을 포함하는 용액이 공급되는 리튬 용액 셀, 상기 캐소드 전극측에 리튬 이온 분리 회수 셀을 형성하고, 상기 리튬 용액 셀에 상기 용액을 공급하고, 전기 투석법에 의해 상기 리튬 이온 선택적 투과막을 다른 양이온으로부터 선택적으로 투과해서 상기 리튬 이온 분리 회수 셀에 투석되는 리튬 이온을 다른 양이온으로부터 선택적으로 분리 회수하는 것을 특징으로 하는 리튬 회수 방법.

**청구항 3**

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,  
 상기 리튬 이온 선택적 투과막은 상기 이온 액체를 막에 함침시킨 것을 특징으로 하는 리튬 회수 방법.

**청구항 4**

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,  
 상기 리튬 이온 선택적 투과막은 상기 이온 액체를 막에 함침시킨 것의 애노드 전극측 및 캐소드 전극측 중 한 쪽 또는 각각에 양이온 투과막을 배치한 보호막이 형성된 리튬 이온 선택적 투과막인 것을 특징으로 하는 리튬 회수 방법.

**청구항 5**

제 4 항에 있어서,  
 상기 이온 액체를 함침시킨 막과 상기 양이온 투과막 사이에는 이온 액체 셀이 개재되어 있는 것을 특징으로 하는 리튬 회수 방법.

**청구항 6**

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,  
 상기 리튬 이온 선택적 투과막은 이온 액체 셀의 애노드 전극측 및 캐소드 전극측 각각에 양이온 투과막을 배치한 보호막이 형성된 리튬 이온 선택적 투과막인 것을 특징으로 하는 리튬 회수 방법.

**청구항 7**

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,  
 상기 이온 액체를 겔화하는 것을 특징으로 하는 리튬 회수 방법.

**청구항 8**

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 이온 액체는  $(CF_3SO_2)_2N^-$  또는  $(FSO_2)_2N^-$ 을 갖는 이온 액체인 것을 특징으로 하는 리튬 회수 방법.

**청구항 9**

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 리튬 이온 분리 회수 셀로부터 회수한 리튬 이온을 포함하는 회수액을 역침투막을 사용한 역침투법 또는 전기 투석법에 의해 농도 조정하는 것을 특징으로 하는 리튬 회수 방법.

**청구항 10**

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 리튬 이온 분리 회수 셀로부터 회수한 리튬 이온을 포함하는 회수액을 전해 투석해서 상기 회수액으로부터 리튬 원료를 회수하는 것을 특징으로 하는 리튬 회수 방법.

**청구항 11**

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 리튬 이온을 포함하는 용액은 해수인 것을 특징으로 하는 리튬 회수 방법.

**청구항 12**

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 리튬 이온을 포함하는 용액에 포함되는 리튬 이온은 6리튬(<sup>6</sup>Li) 동위체이며, 상기 용액중에서 상기 6리튬 동위체를 회수하는 것을 특징으로 하는 리튬 회수 방법.

**청구항 13**

애노드 전극과 캐소드 전극을 갖는 전기 투석조;

이 전기 투석조 내에 형성되며, 상기 애노드 전극과 상기 캐소드 전극 사이를 분획해서 상기 애노드 전극측에 리튬 이온과 다른 양이온을 포함하는 용액이 공급되는 리튬 용액 셀과, 상기 캐소드 전극측에 리튬 이온 분리 회수 셀을 형성하는 리튬 이온과 다른 양이온에 대하여 리튬 이온 선택성을 갖는 이온 액체를 함침시킨 리튬 이온 선택적 투과막;

상기 리튬 용액 셀에 상기 리튬 이온과 다른 양이온을 포함하는 용액을 공급하는 리튬 공급 수단; 및

상기 리튬 공급 수단에 의해 상기 리튬 용액 셀에 상기 용액을 공급하고, 전기 투석법에 의해 상기 리튬 이온 선택적 투과막을 다른 양이온으로부터 선택적으로 투과해서 상기 리튬 이온 분리 회수 셀에 투석되는 리튬 이온을 포함하는 용액을 상기 리튬 이온 분리 회수 셀로부터 회수하는 리튬 회수 수단을 구비하고 있는 것을 특징으로 하는 리튬 회수 장치.

**청구항 14**

애노드 전극과 캐소드 전극을 갖는 전기 투석조;

이 전기 투석조 내에 형성되며, 상기 애노드 전극과 상기 캐소드 전극 사이를 분획하는 리튬 이온과 다른 양이온에 대하여 리튬 이온 선택성을 갖는 이온 액체를 함유하는 복수의 리튬 이온 선택적 투과막;

인접한 상기 리튬 이온 선택적 투과막 상호 사이에 형성되며, 상기 리튬 이온 선택적 투과막을 사이에 두고 상기 애노드 전극측에 리튬 이온과 다른 양이온을 포함하는 용액이 공급되는 리튬 용액 셀과, 상기 캐소드 전극측에 리튬 이온 분리 회수 셀을 형성하는 음이온 투과막;

상기 리튬 용액 셀에 상기 리튬 이온과 다른 양이온을 포함하는 용액을 공급하는 리튬 공급 수단; 및

상기 리튬 공급 수단에 의해 상기 리튬 용액 셀에 상기 용액을 공급하고, 전기 투석법에 의해 상기 리튬 이온 선택적 투과막을 다른 양이온으로부터 선택적으로 투과해서 상기 리튬 이온 분리 회수 셀에 투석되는 리튬 이온

을 포함하는 용액을 상기 리튬 이온 분리 회수 셀로부터 회수하는 리튬 회수 수단을 구비하고 있는 것을 특징으로 하는 리튬 회수 장치.

**청구항 15**

제 13 항 또는 제 14 항에 있어서,

상기 리튬 이온 선택적 투과막은 상기 이온 액체를 막에 함침시킨 것을 특징으로 하는 리튬 회수 장치.

**청구항 16**

제 13 항 또는 제 14 항에 있어서,

상기 리튬 이온 선택적 투과막은 상기 이온 액체를 막에 함침시킨 것의 애노드 전극층 및 캐소드 전극층 중 한 쪽 또는 각각에 양이온 투과막을 배치한 보호막이 형성된 리튬 이온 선택적 투과막인 것을 특징으로 하는 리튬 회수 장치.

**청구항 17**

제 16 항에 있어서,

상기 이온 액체를 함침시킨 막과 상기 양이온 투과막 사이에는 이온 액체 셀이 개재되어 있는 것을 특징으로 하는 리튬 회수 장치.

**청구항 18**

제 13 항 또는 제 14 항에 있어서,

상기 리튬 이온 선택적 투과막은 상기 이온 액체 셀의 애노드 전극층 및 캐소드 전극층 각각에 양이온 투과막을 배치한 보호막이 형성된 리튬 이온 선택적 투과막인 것을 특징으로 하는 리튬 회수 장치.

**청구항 19**

제 13 항 또는 제 14 항에 있어서,

상기 이온 액체는 겔화되어 있는 것을 특징으로 하는 리튬 회수 장치.

**청구항 20**

제 13 항 또는 제 14 항에 있어서,

상기 이온 액체는  $(CF_3SO_2)_2N^-$  또는  $(FSO_2)_2N^-$ 을 갖는 이온 액체인 것을 특징으로 하는 리튬 회수 장치.

**청구항 21**

제 13 항 또는 제 14 항에 있어서,

상기 리튬 이온 분리 회수 셀로부터 회수한 리튬 이온을 포함하는 회수액을 역침투막을 사용한 역침투법 또는 전기 투석법에 의해 농도 조정하는 농도 조정 수단을 구비하고 있는 것을 특징으로 하는 리튬 회수 장치.

**청구항 22**

제 13 항 또는 제 14 항에 있어서,

상기 리튬 이온 분리 회수 셀로부터 회수한 리튬 이온 회수액을 전기 투석 해서 리튬 원료를 회수하는 회수 수단을 구비하고 있는 것을 특징으로 하는 리튬 회수 장치.

**발명의 설명**

**기술 분야**

본 발명은 리튬 회수 방법 및 리튬 회수 장치에 관한 것이다.

[0001]

**배경 기술**

- [0002] 온난화 완화를 향한 저탄소화 사회에는 전기 자동차, 가정용 축전지 등의 대형 리튬 이온 전지가 필수이며, 그 전지 제조에는 노트북 등의 소형 리튬 이온 전지의 1000배의 리튬 원료가 필요하다. 또한, 핵융합 에너지의 연료의 제조에는 리튬의 동위체인 6리튬(<sup>6</sup>Li)이 대량 필요하다. 일본에는 레어 메탈(rare metal)인 리튬의 광물자원이 없어 수입에 의지하고 있는 것이 현상황이며, 자원의 확보가 요망되고 있다. 6리튬(<sup>6</sup>Li)은 보다 희소하고 해외로부터의 수입도 곤란하기 때문에 자원의 확보의 요망은 보다 강하다.
- [0003] 한편, 해수중에는 미량의 리튬이 포함되어 있고, 리튬을 포함하는 해수 등의 저농도의 용액으로부터 리튬을 효율 좋게 회수하는 기술의 확립이 요구되고 있다. 특허문헌1에서는 β-디케톤, 중성 유기 인 화합물 및 환상 구조를 갖는 비닐 모노머를 원료로 해서 제조한 흡착제를 사용해서 리튬을 회수하는 방법이 제안되어 있다.

**선행기술문헌**

**특허문헌**

- [0004] (특허문헌 0001) 일본 특허 공개 2009-161794호 공보

**발명의 내용**

- [0005] 특허문헌1에 기재된 흡착제는 흡착 속도 및 흡착 용량이 크다. 그러나, 흡착제를 사용한 리튬 회수 방법에는 흡착제의 수명의 한계, 리튬 흡탈착 프로세스가 복잡하고, 리튬 이외의 원소도 흡착하는 등 공업화를 위해서 개선해야 할 과제가 여전히 남겨져 있다.
- [0006] 본 발명은 이상과 같은 사정을 감안하여 이루어진 것이며, 종래기술보다 공업화가 용이하며, 리튬을 포함하는 해수 등의 저농도의 용액으로부터 리튬을 선택적으로 효율 좋게 회수할 수 있는 리튬 회수 방법 및 리튬 회수 장치를 제공하는 것을 과제로 하고 있다.
- [0007] 상기 과제를 해결하기 위해서 본 발명의 리튬 회수 방법은 리튬 이온을 포함하는 용액중에서 리튬 이온을 선택적으로 분리 회수하는 리튬 회수 방법으로서, 애노드 전극과 캐소드 전극 사이에 리튬 이온 선택성을 갖는 이온 액체를 함유하는 리튬 이온 선택적 투과막을 배치함으로써 전기 투석조를 분획해서 상기 애노드 전극측에 리튬 용액 셀, 상기 캐소드 전극측에 리튬 이온 분리 회수 셀을 형성하고, 상기 리튬 용액 셀에 상기 용액을 공급하고, 전기 투석법에 의해 상기 리튬 이온 선택적 투과막을 투과해서 상기 리튬 이온 분리 회수 셀에 투석되는 리튬 이온을 회수하는 것을 특징으로 한다.
- [0008] 또한, 본 발명의 다른 리튬 회수 방법은 리튬 이온을 포함하는 용액중에서 리튬 이온을 선택적으로 분리 회수하는 리튬 회수 방법으로서, 애노드 전극과 캐소드 전극 사이에 리튬 이온 선택성을 갖는 이온 액체를 함유하는 복수의 리튬 이온 선택적 투과막을 배치함으로써 전기 투석조를 분획함과 아울러 인접한 상기 리튬 이온 선택적 투과막 상호 사이를 음이온 투과막의 배치로 분획해서 상기 리튬 이온 선택적 투과막 사이에 두고 상기 애노드 전극측에 리튬 용액 셀, 상기 캐소드 전극측에 리튬 이온 분리 회수 셀을 형성하고, 상기 리튬 용액 셀에 상기 용액을 공급하고, 전기 투석법에 의해 상기 리튬 이온 선택적 투과막을 투과해서 상기 리튬 이온 분리 회수 셀에 투석되는 리튬 이온을 회수하는 것을 특징으로 한다.
- [0009] 또한, 이 리튬 회수 방법에 있어서는 상기 리튬 이온 선택적 투과막은 이온 액체를 막에 함침시킨 것이나, 그 애노드 전극측 및 캐소드 전극측 중 한쪽 또는 각각에 양이온 투과막을 배치한 보호막이 형성된 리튬 이온 선택적 투과막인 것, 또한 상기 이온 액체를 함침시킨 막과 양이온 투과막 사이에는 이온 액체 셀이 개재되어 있는 것이 그 형태로서 바람직하게 고려된다.
- [0010] 또한, 상기 리튬 이온 선택적 투과막은 이온 액체 셀 애노드 전극측 및 캐소드 전극측 각각에 양이온 투과막을 배치한 보호막이 형성된 리튬 이온 선택적 투과막인 것도 그 형태로서 고려된다. 이온 액체가 탈리되는 것을 저감 또는 방지하기 위해서 상기와 같이 양이온 투과막을 배치하는 것이 바람직하다. 이온 액체가 탈리되는 것을 저감 또는 방지하기 위해서는 이온 액체를 겔화하는 방법도 효과적이다.
- [0011] 그리고, 본 발명의 리튬 회수 방법에 있어서는 상기 이온 액체가 (CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N<sup>-</sup> 또는 (FSO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N<sup>-</sup>을 갖는 이온 액체인

것이 바람직하다.

- [0012] 해수 등의 저농도의 리튬 이온을 포함하는 상기 리튬 이온을 포함하는 용액으로부터 본 발명의 리튬 회수 방법에 의해 리튬 이온을 포함하는 회수액을 얻은 경우 회수액의 리튬 농도는 낮다. 그래서, 회수액의 리튬 농도를 높게 하기 위해서 역침투막을 사용한 역침투법 또는 전기 투석법에 의해 농도 조절을 행하는 것이 바람직하다.
- [0013] 또한, 본 발명의 리튬 회수 방법에 있어서 상기 리튬 이온 분리 회수 셀로부터 회수한 리튬 이온을 포함하는 회수액 중에는 염화물 이온 등의 마이너스 이온을 포함하는 경우가 있으므로 전해 투석해서 마이너스 이온을 제거하고, 상기 회수액으로부터 리튬을 회수한 후 건조 처리에 의해 수산화리튬(LiOH)이나 탄산리튬(Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) 등의 리튬 원료가 얻어진다.
- [0014] 또한, 본 발명의 리튬 회수 방법은 상기 리튬 이온을 포함하는 용액이 리튬을 포함하는 해수 등의 저농도의 용액으로부터 리튬을 회수할 수 있는 것이 큰 특징이다.
- [0015] 또한, 이 리튬 회수 방법에 있어서 저전압으로 전기 투석을 행한 경우는 상기 리튬 이온을 포함하는 용액에 포함되는 리튬 이온이 6리튬(<sup>6</sup>Li) 동위체를 많이 포함하고, 상기 용액중에서 상기 6리튬 동위체를 농축하는 것도 가능하다.
- [0016] 본 발명의 리튬 회수 장치는 이상의 방법을 실현 가능하게 하는 것이다.
- [0017] 즉, 리튬 이온을 포함하는 용액중에서 리튬 이온을 선택적으로 분리 회수하는 리튬 회수 장치로서, 애노드 전극과 캐소드 전극을 갖는 전기 투석조와, 이 전기 투석조 내에 형성되어 상기 애노드 전극과 상기 캐소드 전극 사이를 분획해서 상기 애노드 전극측에 리튬 용액 셀, 상기 캐소드 전극측에 리튬 이온 분리 회수 셀을 형성하는 리튬 이온 선택성을 갖는 이온 액체를 함유하는 리튬 이온 선택적 투과막과, 상기 리튬 용액 셀에 리튬 이온을 포함하는 용액을 공급하는 리튬 공급 수단과, 상기 리튬 이온 분리 회수 셀로부터 리튬 이온을 포함하는 용액을 회수하는 리튬 회수 수단을 구비하고 있는 것을 특징으로 한다.
- [0018] 또한, 본 발명의 다른 리튬 회수 장치는 리튬 이온을 포함하는 용액중에서 리튬 이온을 선택적으로 분리 회수하는 리튬 회수 장치로서, 애노드 전극과 캐소드 전극을 갖는 전기 투석조와, 이 전기 투석조 내에 설치되어 상기 애노드 전극과 상기 캐소드 전극 사이를 분획하는 리튬 이온 선택성을 갖는 이온 액체를 함유하는 복수의 리튬 이온 선택적 투과막과, 인접한 상기 리튬 이온 선택적 투과막 상호 사이에 형성되어 상기 리튬 이온 선택적 투과막을 사이에 두고 상기 애노드 전극측에 리튬 용액 셀, 상기 캐소드 전극측에 리튬 이온 분리 회수 셀을 형성하는 음이온 투과막과, 상기 리튬 용액 셀에 리튬 이온을 포함하는 용액을 공급하는 리튬 공급 수단과, 상기 리튬 이온 분리 회수 셀로부터 리튬 이온을 포함하는 용액을 회수하는 리튬 회수 수단을 구비하고 있는 것을 특징으로 한다.
- [0019] 이 리튬 회수 장치에 있어서는 상기 리튬 이온 선택적 투과막은 이온 액체를 막에 함침시킨 것이나, 그 애노드 전극측 및 캐소드 전극측 중 한쪽 또는 각각에 양이온 투과막을 배치한 보호막이 형성된 리튬 이온 선택적 투과막인 것, 또한 상기 이온 액체를 함침시킨 막과 양이온 투과막 사이에는 이온 액체 셀이 개재되어 있는 것이 그 형태로서 바람직하게 고려된다.
- [0020] 또한, 상기 리튬 이온 선택적 투과막은 이온 액체 셀의 애노드 전극측 및 캐소드 전극측 각각에 양이온 투과막을 배치한 보호막이 형성된 리튬 이온 선택적 투과막인 것도 그 형태로서 고려된다. 이온 액체가 탈리되는 것을 저감 또는 방지하기 위해서 상기와 같이 양이온 투과막이 배치되어 있는 것이 바람직하다. 이온 액체가 탈리되는 것을 저감 또는 방지하기 위해서는 이온 액체가 겔화되어 있는 것도 효과적이다.
- [0021] 또한, 이 리튬 회수 장치에 있어서 상기 이온 액체가 (CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N<sup>-</sup> 또는 (FSO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N<sup>-</sup>을 갖는 이온 액체인 것이 바람직하다.
- [0022] 또한, 상기 리튬 이온 분리 회수 셀로부터 회수한 리튬 이온을 포함하는 회수액을 역침투막을 사용한 역침투막법 또는 전기 투석법에 의해 농도 조절하는 농도 조절 수단을 구비하고 있는 것이나, 상기 리튬 이온 분리 회수 셀로부터 회수한 리튬 이온 회수액을 전기 투석해서 리튬 원료를 회수하는 회수 수단을 구비하고 있는 것도 고려된다.
- [0023] (발명의 효과)
- [0024] 본 발명에 의하면 공업화가 용이한 전기 투석법을 채용해서 리튬을 포함하는 해수 등의 저농도의 용액으로부터

리튬을 선택적으로 효율 좋게 회수할 수 있다.

**도면의 간단한 설명**

- [0025] 도 1은 리튬 회수 장치의 일 실시형태를 나타내는 모식도이다.
- 도 2는 리튬 이온 선택적 투과막의 양측에 양이온 투과막이 배치된 모식도이다.
- 도 3은 리튬 회수 장치의 다른 일 실시형태를 나타내는 모식도이다.
- 도 4는 리튬 회수 장치의 또 다른 일 실시형태를 나타내는 모식도이다.
- 도 5는 역침투막을 이용한 Li 회수액의 농도 조정 장치의 모식도이다.
- 도 6은 전해 투석법을 이용한 Li 회수액의 전해 투석 Li 원료 정제 장치의 모식도이다.
- 도 7은 실시예 2의 전기 투석의 결과이다.
- 도 8은 실시예 3의 전기 투석의 결과이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0026] 이하, 본 발명의 실시형태에 대해서 도면을 참조해서 설명한다.
- [0027] 도 1은 리튬 회수 장치의 일 실시형태를 나타내는 모식도이다.
- [0028] 도 1(a)의 리튬 회수 장치(1)는 전기 투석조(2)와, 리튬 이온 선택적 투과막(5)과, 리튬 공급 수단(6)과, 리튬 회수 수단(7)을 구비하고 있다.
- [0029] 전기 투석조(2) 내의 양측에는 애노드 전극(3)과 캐소드 전극(4)이 배치되어 있다. 리튬 이온 선택적 투과막(5)은 애노드 전극(3)과 캐소드 전극(4) 사이에 배치되어 전기 투석조(2)를 분획하고 있고, 이 리튬 이온 선택적 투과막(5)을 사이에 두고 애노드 전극(3)측에 리튬 용액 셀(8)이 형성되고, 캐소드 전극(4)측에 리튬 이온 분리 회수 셀(9)이 형성되어 있다. 리튬 용액 셀(8)에는 해수 등 리튬 이온을 포함하는 용액(이하, 원액이라고도 함)이 수납되어 있고, 리튬 공급 수단(6)을 구성하는 원액을 공급하는 공급로(6a) 및 원액으로부터 리튬 이온이 감소된 리튬 이온 감소액을 배출하는 배출로(6b)가 접속되어 있다. 리튬 이온 분리 회수 셀(9)에는 리튬 용액 셀(8)로부터 이동한 리튬 이온이 수납되어 있고, 리튬 회수 수단(7)을 구성하는 염산 등을 공급하는 공급로(7a) 및 리튬 용액 셀(8)로부터 이동한 리튬 이온을 포함하는 용액(Li 회수액)을 배출하는 배출로(7b)가 접속되어 있다.
- [0030] 또한, 도 1(a)의 실시형태에서는 해수가 공급로(6a)로부터 리튬 용액 셀(8)에 공급되고, 회염산이 공급로(7a)로부터 리튬 이온 분리 회수 셀(9)에 공급되고 있다.
- [0031] 리튬 이온 선택적 투과막(5)은 리튬 이온 선택성을 갖는 이온 액체를 막에 함침 유지시켜서 구성된다.
- [0032] 리튬 이온 선택성을 갖는 이온 액체의 구체예로서는 PP13-TFSI(정식 화학명:N-Methyl-N-propylpiperidinium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide), TMPA-TFSI(정식 화학명:N,N,N-Trimethyl-N-Propylammonium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide), P13-TFSI(정식 화학명:N-Methyl-N-propylpyrrolidinium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide)나 P14-TFSI(정식 화학명:N-Methyl-N-butylpyrrolidinium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide) 등을 들 수 있지만, 이것에 한정되지 않고 다른 이온 액체이어도 좋다. 다른 이온 액체로서, 예를 들면, 1-알킬-3메틸이미다졸륨을 양이온으로 해서 TFSI 음이온((CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N<sup>-</sup>) 또는 FSI 음이온((FSO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N<sup>-</sup>)과 조합한 이온 액체를 들 수 있다. 이러한 이온 액체로서 1-에틸-3메틸이미다졸륨 비스(트리플루오로메탄술포닐)이미드나, 1-에틸-2,3메틸이미다졸륨 비스(트리플루오로메탄술포닐)이미드 등의 이미다졸륨계 이온 액체, 1-에틸피리디늄 비스(트리플루오로메탄술포닐)이미드나 1-부틸피리디늄 비스(트리플루오로메탄술포닐)이미드 등의 피리디늄계 이온 액체, 트리메틸포스포늄 비스(트리플루오로메탄술포닐)이미드, 폴리에틸렌옥사이드(PEO) 비스(트리플루오로메탄술포닐)이미드 등의 이온 액체 등을 들 수 있다. 그 외에도 술포산형 Zwitterion, 카르복실산형 Zwitterion, 이미드산형 Zwitterion, 보레이트형 Zwitterion에 각각 TFSI 음이온 또는 FSI 음이온을 조합시킨 이온 액체 등도 들 수 있다. 상기한 이온 액체 중에서도 TFSI 음이온 또는 FSI 음이온을 포함하는 이온 액체가 바람직하며, 양호한 리튬 이온 전도성을 갖는다.

- [0033] 이온 액체를 함침시키는 막은 이온 액체를 함침시킬 수 있으면 어떤 재질이어도 좋고, 특별히 제한되는 것은 아니다. 소수성의 재료를 채용할 수도 있다. 구체예로서 유기질의 격막 구조가 치밀하게 되어 있는 밀구조 치밀 유기 격막(상품명, 등록상표:코어텍스)이나, 유기질의 다공질 격막으로 구성되는 다공질 유기 격막(상품명, 등록상표:포아프론) 등을 들 수 있다.
- [0034] 리튬 이온 선택적 투과막(5)의 양측에 즉 애노드 전극(3)측 및 캐소드 전극(4)측에 도 2(a)와 같이 양이온 투과막(10)이 보호막으로서 각각 배치되어 있어도 좋다. 양이온 투과막(10)은 양이온의 투과 성능을 갖는 막이면 특별히 제한되는 것은 아니고, 예를 들면, 양이온 교환막, 나피온(등록상표), 막·전극 접합체(MEA) 등을 들 수 있다.
- [0035] 이 형태에서는 보호막이 형성된 리튬 이온 선택적 투과막(11)이 형성된다. 또한, 양이온 투과막(10)의 배치의 구체적인 형태로서는 도 2(b)에 나타낸 바와 같이, 이온 액체를 수납하는 이온 액체 셀(12)을 리튬 이온 선택적 투과막(5)에 인접해서 형성하고, 그 외측에 양이온 투과막(10)을 배치할 수도 있다. 또한, 본 발명에서는 리튬 이온 선택성을 갖는 이온 액체를 막에 함침 유지하지 않고, 도 2(c)에 나타낸 바와 같이, 이온 액체를 수납하는 이온 액체 셀(12)의 외측에 양이온 투과막(10)을 배치하고, 보호막이 형성된 리튬 이온 선택적 투과막(13)을 형성할 수도 있다. 도 1(b)의 리튬 회수 장치(1)는 전기 투석조(2)와, 이온 액체를 수납하는 이온 액체 셀(12)과, 그 외측에 양이온 투과막(10)과, 리튬 공급 수단(6)과, 리튬 회수 수단(7)을 구비하고 있다. 이렇게, 리튬 이온 선택성을 갖는 이온 액체를 막에 함침 유지하지 않는 방법도 있다. 어느 구성이나 양이온 투과막(10)의 외측으로 이온 액체가 탈리되는 것을 저감 또는 방지할 수 있으므로 리튬 회수 장치(1)로서는 리튬 이온의 투과성이 양호하여 리튬의 회수율을 향상시킬 수 있다. 또한, 이온 액체를 겔화시켜 리튬 이온 선택적 투과막(5) 중에, 또는 도 2(c)의 이온 액체 셀(12) 중에 이온 액체를 유지시키는 방법도 있다.
- [0036] 본 실시형태의 리튬 회수 장치(1)에서는 전기 투석조(2) 내의 양측에 형성된 애노드 전극(3) 및 캐소드 전극(4)에 직류 전류를 인가하면 리튬 용액 셀(8) 내의 해수 중의 양이온 및 음이온이 역극성의 전극측으로 이동한다.
- [0037] 리튬 용액 셀(8) 내의 해수 중의 양이온은 캐소드 전극(4)측으로 이동하지만, 리튬 이온만이 리튬 이온 선택적 투과막(5)을 통과해서 리튬 이온 분리 회수 셀(9)로 이동하고, 해수 중의 나트륨 이온, 마그네슘 이온, 칼슘 이온, 칼륨 이온 등 리튬 이온을 제외한 다른 양이온은 리튬 이온 선택적 투과막(5)을 통과할 수 없어 리튬 이온 감손액으로서 배출로(6b)로부터 배출된다. 배출된 리튬 이온이 감손된 해수(리튬 이온 감손액)는 다시 공급로(6a)를 통해서 리튬 용액 셀(8)에 공급할 수 있다.
- [0038] 리튬 용액 셀(8) 내의 해수 중의 음이온, 예를 들면 염화물 이온은 애노드 전극(3)으로 끌어당겨져 염소 가스( $Cl_2$ )가 생성된다.
- [0039] 리튬 이온 분리 회수 셀(9)에서는 회염산이 수소 이온과 염화물 이온으로 전리된다. 염화물 이온은 리튬 용액 셀(8)로부터 이동해 온 리튬 이온과 염을 형성하여 Li 회수액으로서 배출로(7b)로부터 배출된다. 배출된 Li 회수액은 다시 공급로(7a)를 통해서 리튬 이온 분리 회수 셀(9)에 공급할 수 있다. 수소 이온은 캐소드 전극(4)으로 끌어당겨져 수소 가스( $H_2$ )가 생성된다.
- [0040] 상기한 도 1의 리튬 회수 장치(1)는 리튬 이온 선택적 투과막(5)이 1매 사용되며, 리튬 용액 셀(8) 및 리튬 이온 분리 회수 셀(9)이 각각 1개 갖는 단(單) 셀 구조이다. 실사용에서는 생산성 등을 고려해서 리튬 용액 셀(8) 및 리튬 이온 분리 회수 셀(9)이 각각 복수 형성되도록 리튬 이온 선택적 투과막(5)이 복수매 사용되고, 단 셀이 병렬적으로 배열된 스택 구조로 할 수도 있다.
- [0041] 도 3은 이러한 스택 구조의 리튬 회수 장치의 일 실시형태를 나타내는 모식도이다. 도 1, 도 2에 나타낸 리튬 회수 장치와 같은 부분에는 동일한 부호를 붙이고, 그 설명을 생략한다.
- [0042] 도 3의 리튬 회수 장치(1)는 전기 투석조(2)와, 복수매의 리튬 이온 선택적 투과막(5)과, 복수매의 음이온 투과막(15)과, 리튬 공급 수단(6)과, 리튬 회수 수단(7)을 구비하고 있다.
- [0043] 본 실시형태에서는 애노드 전극(3)과 캐소드 전극(4) 사이에 리튬 이온 선택적 투과막(5)이 3매 배치되어 있다. 그리고, 인접한 리튬 이온 선택적 투과막(5)끼리의 사이에 음이온 투과막(15)이 배치되어 전기 투석조(2)가 분획되어 있다. 이 리튬 이온 선택적 투과막(5)과 음이온 투과막(15)에 의해 리튬 이온 선택적 투과막(5)을 사이에 두고 애노드 전극(3)측에는 리튬 용액 셀(8a, 8b, 8c)이 형성되고, 캐소드 전극(4)측에는 리튬 이온 분리 회수 셀(9a, 9b, 9c)이 형성되어 있다. 도 3에 나타낸 바와 같이, 애노드 전극(3)에 가장 가까운 리튬 이온 선택적 투



과막(5)과 애노드 전극(3) 사이에 음이온 투과막(15)을 배치하고, 캐소드 전극(4)에 가장 가까운 리튬 이온 선택적 투과막(5)과 캐소드 전극(4) 사이에 양이온 투과막(16)을 배치할 수도 있다. 또한, 도 1의 실시형태와 마찬가지로 해수가 공급로(6a)로부터 리튬 용액 셀(8a,8b,8c)에 공급되고, 회염산이 공급로(7a)로부터 리튬 이온 분리 회수 셀(9a,9b,9c)에 공급되고 있다.

- [0044] 본 실시형태에서는 리튬 공급 수단(6)을 구성하는 공급로(6a) 및 배출로(6b)가 접속되어 순환로(14)를 형성하고, 각 리튬 용액 셀(8a,8b,8c)에는 해수가 순환해서 흐르게 되어 있다. 또한, 리튬 회수 수단(7)을 구성하는 공급로(7a) 및 배출로(7b)가 접속되어 순환로(15)를 형성하고, 각 리튬 이온 분리 회수 셀(9a,9b,9c)에는 회염산(Li 회수액을 포함함)이 순환해서 흐르게 되어 있다.
- [0045] 음이온 투과막(15)은 음이온의 투과 성능을 갖는 막이면 특별히 제한되는 것은 아니고, 예를 들면, 음이온 교환막 등을 들 수 있다.
- [0046] 양이온 투과막(16)은 양이온의 투과 성능을 갖는 막이면 특별히 제한되는 것은 아니고, 예를 들면, 양이온 교환막 등을 들 수 있다.
- [0047] 본 실시형태의 리튬 회수 장치(1)에 있어서도 전기 투석조(2) 내의 양측에 형성된 애노드 전극(3) 및 캐소드 전극(4)에 직류 전류를 인가하면 리튬 용액 셀(8a,8b,8c) 내의 해수 중의 양이온 및 음이온이 역극성의 전극측으로 이동한다.
- [0048] 리튬 용액 셀(8a,8b,8c) 내의 해수 중의 양이온은 캐소드 전극(4)측으로 이동하지만 리튬 이온만이 리튬 이온 선택적 투과막(5)을 통과해서 인접하는 리튬 이온 분리 회수 셀(9a,9b,9c)로 이동하고, 해수 중의 나트륨 이온, 마그네슘 이온, 칼슘 이온, 칼륨 이온 등, 리튬 이온을 제외한 다른 양이온은 리튬 이온 선택적 투과막(5)을 통과할 수 없어 리튬 이온 감손액으로서 배출로(6b)로부터 배출된다. 배출된 리튬 이온이 감손된 해수(리튬 이온 감손액)는 순환로(14)를 통해서 각 리튬 용액 셀(8a,8b,8c)에 공급된다.
- [0049] 복수의 리튬 용액 셀(8a,8b,8c) 중 가장 애노드 전극(3)에 가까운 리튬 용액 셀(8a) 내의 해수 중의 음이온, 예를 들면 염화물 이온은 애노드 전극(3)에 끌어당겨져 음이온 투과막(15)을 통과해서 염소가스(Cl<sub>2</sub>)가 생성된다. 그 이외의 리튬 용액 셀(8b,8c) 내의 해수 중의 음이온은 인접하는 음이온 투과막(15)을 통과해서 리튬 이온 분리 회수 셀(9a,9b)로 이동한다.
- [0050] 리튬 이온 분리 회수 셀(9a,9b,9c)에서는 회염산이 수소 이온과 염화물 이온으로 전리된다. 회염산으로부터 전리된 염화물 이온 및 인접한 리튬 용액 셀(8b,8c)로부터 이동해 온 염화물 이온은 리튬 이온 선택적 투과막(5)을 통과해서 이동해 온 리튬 이온과 염을 형성해서 Li 회수액으로서 배출로(7b)로부터 배출된다. 배출된 Li 회수액은 회염산과 함께 순환로(15)를 통해서 각 리튬 이온 분리 회수 셀(9a,9b,9c)에 공급된다.
- [0051] 복수의 리튬 이온 분리 회수 셀(9a,9b,9c) 중 가장 캐소드 전극(4)에 가까운 리튬 이온 분리 회수 셀(9c) 내의 수소 이온은 캐소드 전극으로 끌어당겨져서 양이온 투과막(16)을 통과해서 수소 가스(H<sub>2</sub>)가 생성된다.
- [0052] 도 4의 리튬 회수 장치(1)는 도 3의 리튬 회수 장치(1)의 변형예이다. 이 실시형태에서는 리튬 이온 선택적 투과막(5)으로서, 예를 들면, 도 2(a)에 나타난 보호막이 형성된 리튬 이온 선택적 투과막(11)이나 도 2(c)에 나타난 보호막이 형성된 리튬 이온 선택적 투과막(13)을 사용할 수 있다.
- [0053] 상기한 도 1(a), 도 1(b), 도 3, 도 4의 리튬 회수 장치(1)는 리튬 이온 이외의 금속 이온이 공존하고 있어도 저농도의 리튬 이온을 포함하는 용액으로부터 리튬 이온을 선택적으로 효율 좋게 회수할 수 있다. 또한, 저전압으로 전기 투석을 행한 경우는 6리튬(<sup>6</sup>Li) 동위체를 많이 포함하는 Li 회수액을 얻을 수 있고, 6리튬 동위체를 농축하는 것도 가능하다. 또한, 공업화가 용이하여 스케일업도 용이하다. 또한 도 3이나 도 4와 같이, 리튬 용액 셀(8) 및 리튬 이온 분리 회수 셀(9)을 복수 형성할 수 있으므로 생산성을 저비용으로 효과적으로 높일 수 있다고 하는 이점을 갖는다.
- [0054] 상기 리튬 회수 장치(1)에 있어서 배출로(6b)를 통해서 회수한 Li 회수액은 일반적으로는 리튬 이온 농도가 낮다. 이 때문에, 역침투막을 사용한 역침투법, 또는 전기 투석법에 의해 리튬 이온 농도를 조정해서 회수할 수 있다.
- [0055] 도 5는 역침투막(18)을 이용한 Li 회수액의 농도 조정 장치(17)의 모식도이다.
- [0056] 본 장치에 있어서 농도 조정되는 Li 회수액은 예를 들면 리튬 이온과 염화물 이온이 염으로서 용해되어 있는 수

용액이다. 이 Li 회수액에 침투압 이상의 압력을 가하면 물만이 역침투막(18)을 투과하여 Li 회수액의 리튬 이온 농도가 높아진다. 이렇게 역침투막(18)을 이용함으로써 Li 회수액의 리튬 이온의 농도 조절을 행할 수 있다. 역침투막(18)의 재질은 특별히 제한되는 것은 아니고, 아세트산 셀룰로오스, 방향족 폴리아미드 등을 들 수 있고, 역침투막(18)로서는 시판품을 사용할 수 있다.

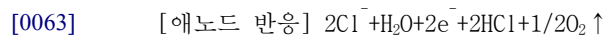
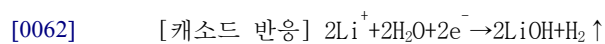
[0057] 역침투막(18)을 이용한 방법 이외의 방법으로서는 예를 들면, 양이온 투과막 등을 사용해서 리튬 이온을 투과시키는 등 전기 투석법에 의해서도 Li 회수액의 리튬 이온의 농도 조절을 행할 수 있다.

[0058] 또한, Li 회수액으로부터 리튬 원료로서 수산화리튬(LiOH)이나 탄산리튬(Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)을 얻는 방법으로서 전해 투석법을 이용할 수 있다.

[0059] 도 6은 전해 투석법을 이용한 Li 회수액의 전해 투석 Li 원료 정제 장치(19)의 모식도이다.

[0060] 전해 투석 Li 원료 정제 장치(19)에서는 전해 투석조(20)의 캐소드 전극(22)측에 양이온 투과막(16)이 배치되고, 애노드 전극(21)측에 음이온 투과막(15)이 배치된다. 전해 투석 Li 원료 정제 장치(19)에 공급되는 Li 회수액은 상기 리튬 회수 장치(1)에 있어서 배출로(7b)를 통해서 회수된 Li 회수액이다. 또한, 이 배출로(7b)를 통해서 회수된 Li 회수액을 일단 역침투막이나 전기 투석 등으로 농도 조정하고, 다시 이 농도 조정된 회수액을 전해 투석 Li 원료 정제 장치(19)에 공급할 수도 있다.

[0061] 전해 투석 Li 원료 정제 장치(19)의 캐소드 반응 및 애노드 반응은 Li 회수액이 리튬 이온과 염화물 이온이 염으로서 용해되어 있는 수용액의 경우에는 다음과 같이 된다.



[0064] 캐소드 반응에 의해 생성된 LiOH 용액을 건조시킴으로써 LiOH·H<sub>2</sub>O 분말을 얻고, 리튬 원료를 회수할 수 있다.

[0065] 이하, 본 발명을 실시예에 의해 설명하지만, 본 발명은 이것에 한정되는 것은 아니다.

[0066] (실시예)

[0067] <실시예 1>

[0068] 도 1(a)의 리튬 회수 장치(1)를 사용하여 리튬 용액 셀(8)에는 해수(오아라이 해안의 해수를 여과해서 고형분을 제거한 것), 리튬 이온 분리 회수 셀(9)에는 순수 H<sub>2</sub>O를 통액하고, 100mA, 1시간의 전기 투석을 행했다.

[0069] 리튬 이온 선택적 투과막(5)은 이온 액체 PP13-TFSI를 밀구조 치밀 유기 격막(재팬 고어텍스(주)제, 고어텍스 하이퍼시트 SG10X)에 함침시킨 막을 사용했다.

[0070] 또한, 상기 리튬 회수 장치(1)에 있어서 리튬 이온 선택적 투과막(5)을 사용하는 대신에 이 리튬 이온 선택적 투과막(5)의 양측에 도 2(a)와 같이 양이온 투과막(10)(아사히가라스(주)제, 세레미온(등록상표) CMV)을 보호막으로서 배치한 보호막이 형성된 리튬 이온 선택적 투과막(11)을 사용하여 동 조건으로 전기 투석을 행했다.

[0071] 그 결과를 표 1에 나타낸다.

표 1

사용한 막	해수 (오아라이해안)	Na (ppm)	Mg (ppm)	Ca (ppm)	Li (ppb)
		10500	1350	400	170
리튬 이온 선택적 투과막	Li 회수액 (회수율) [분리율]	<0.01 (-) [100%]	<0.5 (-) [100%]	<0.5 (-) [100%]	13.8 (8.12%) [-]
보호막이 형성된 리튬 이온 선택적 투과막	Li 회수액 (회수율) [분리율]	<0.01 (-) [100%]	<0.5 (-) [100%]	<0.5 (-) [100%]	29.7 (17.4%) [-]

[0072]

[0073]

전기 투석의 결과, 해수의 주성분인 리튬(Na) 이온, 마그네슘(Mg) 이온, 및 칼슘(Ca) 이온은 리튬 이온 선택적 투과막(5) 및 보호막이 형성된 리튬 이온 선택적 투과막(11)을 투과하지 않고(분리율은 대략 100%), 리튬(Li) 이온만이 투과하여 해수로부터 리튬을 선택적으로 회수할 수 있는 것을 확인할 수 있었다. 또한, 보호막이 형성된 리튬 이온 선택적 투과막(11)을 사용한 쪽이 리튬 이온 선택적 투과막(5)을 사용한 것보다 리튬의 회수율이 높은 것을 확인할 수 있었다.

[0074]

<실시예 2>

[0075]

또한, 다른 양이온 교환막(10)에 있어서도 리튬이 투과 가능한 것을 확인하기 위해서 상기 실시예 1의 리튬 회수 장치(1)에 있어서 리튬 이온 선택적 투과막(5)의 양측에 막·전극 접합체(MEA) 10(케니스(주)제, MEA(형식:JP-STD))을 보호막으로서 배치한 보호막이 형성된 리튬 이온 선택적 투과막(11)을 사용하고, 리튬 용액 셀(8)에는 해수(도마리해안의 해수를 여과해서 고형분을 제거한 것), 리튬 이온 분리 회수 셀(9)에는 0.1mol% 염산 HCl을 통액하여 2V, 24시간의 전기 투석을 행했다.

[0076]

그 결과를 표 2에 나타낸다.

표 2

사용한 막	해수 (도마리해안)	Li (ppb)
		458
막·전극 접합체(MEA)가 형성된 리튬 이온 선택적 투과막	Li 회수액 (회수율)	29.74 (6.50%)

[0077]

[0078]

전기 투석의 결과, 상기 실시예 1에서의 세레미온 CMV와 마찬가지로 막·전극 접합체(MEA)와 같은 양이온을 투과하는 성질을 갖는 재료를 보호막으로서 사용함으로써 해수로부터 리튬을 회수할 수 있는 것을 확인할 수 있었다.

[0079]

<실시예 3>

[0080]

한편, 도 2(c)와 같이, 이온 액체(12)를 예를 들면 실시예 1에서의 밀구조 치밀 유기 격막(재팬 코어텍스(주)제, 고어텍스 하이퍼시트 SG10X)에 함침시키지 않고, 이온 액체(12)의 양단에 양이온 투과막(10)을 배치한 리튬 이온 선택적 투과막(13)으로서도 사용 가능하다.

[0081]

도 1(b)의 리튬 회수 장치(1)를 사용하고, 이온 액체 PP13-TFSI의 양측에 나피온 등의 양이온 투과막의 양단에 미량의 백금 촉매를 첨가한 카본을 접착한 막인 막·전극 접합체(MEA) 10(케니스(주)제, MEA(형식:JP-STD))을

배치한 리튬 이온 선택적 투과막(13)을 사용하고, 리튬 용액 셀(8)에는 0.1mol% 염화 리튬 LiCl, 리튬 이온 분리 회수 셀(9)에는 0.001mol% 염산 HCl을 통액하여 5V, 1시간의 전기 투석을 행했다.

[0082] 그 결과를 표 3에 나타낸다.

표 3

사용한 막	염산 HCl	Li (ppb)
		647
막.전극 접합체(MEA) 배치 이온 액체만 리튬 이온 선택적 투과막	Li 회수액 (회수율)	9.4 (1.45%)

[0083]

[0084] 전기 투석의 결과, 리튬 회수 장치(1)와 마찬가지로 리튬 회수 장치(2)의 경우에서도 리튬을 회수할 수 있는 것을 확인할 수 있었다.

[0085] <실시에 4>

[0086] 도 3의 리튬 회수 장치(1)를 사용하여 리튬 용액 셀(8)에는 해수(오아라이 해안의 해수를 여과해서 고형분을 제거한 것), 리튬 이온 분리 회수 셀(9)에는 0.1mol% 염산 HCl을 통액하여 2V의 전위로 2시간의 전기 투석을 행했다.

[0087] 리튬 이온 선택적 투과막(5)은 이온 액체 PP13-TFSI를 밀구조 치밀 유기 격막(재팬 코어텍스(주)제, 고어텍스 하이퍼시트 SG10X)에 함침시킨 막을 사용했다. 음이온 투과막(15)은 아사히가라스(주)제 세레미온 AMV를 사용하고, 양이온 투과막(16)은 아사히가라스(주)제 세레미온 CMV를 사용했다.

[0088] 그 결과를 표 4에 나타낸다.

표 4

해수 (오아라이 해안)	Na (ppm)	Mg (ppm)	Ca (ppm)	K (ppm)	Li (ppb)
	10500	1350	400	380	170
Li 회수액 (회수율) [분리율]	0.94 (-) [99.99%]	<0.5 (-) [100%]	<0.5 (-) [100%]	1.04 (-) [99.73%]	10.1 (5.94%) [-]

[0089]

[0090] 전기 투석의 결과, 해수 중에 고농도로 포함되는 나트륨(Na) 이온, 마그네슘(Mg) 이온, 칼슘(Ca) 이온 및 칼륨(K) 이온은 리튬 이온 선택적 투과막(5)을 투과하지 않고(분리율은 거의 100%), 리튬(Li) 이온만이 투과했다. 저전위임에도 불구하고, 해수로부터 리튬을 선택적으로 높은 회수율로 회수할 수 있는 것을 확인할 수 있었다.

[0091] <실시에 5>

[0092] 나트륨 이온, 마그네슘 이온, 칼슘 이온, 칼륨 이온, 및 리튬 이온의 막 투과성을 평가했다. 도 7은 그 결과를 전기 투석 시간과 이온 농도의 관계로서 나타낸 것이다.

[0093] 평가 대상으로 한 막과 도 7 중에서의 표기의 대응은 이하와 같다.

[0094] 즉, 상기 상기 리튬 이온 선택적 투과막(5)(도 7에서는 이온 액체 함침막으로 표기되어 있음), 실시예 1에서 사용한 보호막이 형성된 리튬 이온 선택적 투과막(11)(도 7에서는 보호막이 형성된 이온 액체 함침막으로 표기되어 있음), 및 양이온 투과막(10)(아사히가라스(주)제, 세레미온 CMV)이다.

[0095] 이들 막을 사용하여 도 3 및 도 4의 리튬 회수 장치(1)를 사용해서 전기 투석을 행했다. 또한, 리튬 이온 선택적 투과막(5)(이온 액체 함침막)에 대한 각종 이온의 투과성은 도 3의 리튬 회수 장치(1)를 사용해서 평가하고, 보호막이 형성된 리튬 이온 선택적 투과막(11)(보호막이 형성된 이온 액체 함침막)에 대한 각종 이온의 투과성은 도 4의 리튬 회수 장치(1)(도 3의 리튬 회수 장치(1)에 있어서 리튬 이온 선택적 투과막(5) 대신에 보호막이 형성된 리튬 이온 선택적 투과막(11)을 사용한 장치)를 사용해서 평가했다. 양이온 투과막(10)(세레미온 CMV)에 대한 각종 이온의 투과성은 도 3의 리튬 회수 장치(1)에 있어서 리튬 이온 선택적 투과막(5) 대신에 양이온 투과막(10)을 사용한 장치로 평가했다.

[0096] 도 7에 나타낸 결과로부터 이온 액체를 함침시킨 막(리튬 이온 선택적 투과막, 및 보호막이 형성된 리튬 이온 선택적 투과막)을 사용했을 때의 나트륨 이온, 마그네슘 이온, 칼슘 이온, 및 칼륨 이온의 투과성은 양이온 모두를 투과시키는 양이온 투과막과 비교해서 확실히 저하되어 있으며, 분리율이 높은 것을 확인할 수 있었다. 또한, 보호막이 형성된 리튬 이온 선택적 투과막을 사용한 쪽이 리튬 이온 선택적 투과막을 사용한 것보다 리튬 이온의 투과성이 좋고, 리튬 회수율의 향상이 관찰되었다.

[0097] <실시예 6>

[0098] 리튬에는 7리튬(<sup>7</sup>Li) 및 6리튬(<sup>6</sup>Li)의 2개의 동위체가 존재하고, 6리튬은 7.6%밖에 존재하지 않는다. 핵 융합로의 연료 제조에 필요한 리튬은 이 6리튬(<sup>6</sup>Li)이다.

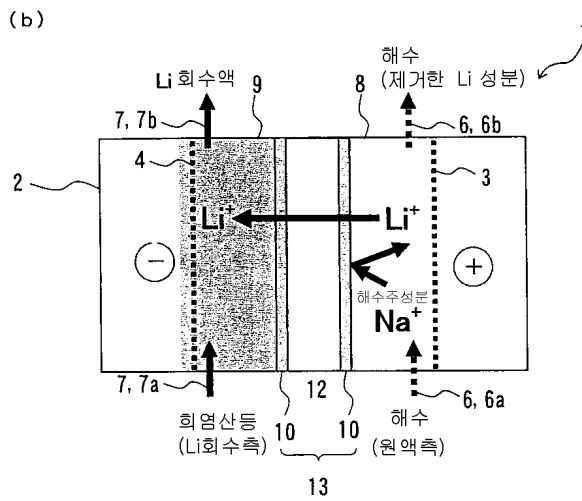
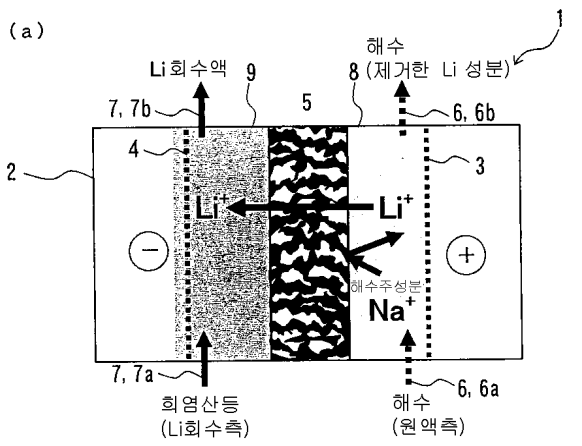
[0099] 그래서 6리튬(<sup>6</sup>Li)의 분리 시험을 행했다. 분리 시험은 실시예 2에서 사용한 도 3의 리튬 회수 장치(1)를 사용했다. 그 결과, 도 8에 나타낸 바와 같이, 2V 이하의 저전압으로 전기 투석을 행함으로써 핵 융합로의 연료 제조에 필요한 리튬의 동위체인 6리튬(<sup>6</sup>Li)을 동위체 분리 계수 1.01로 얻을 수 있는 것을 알 수 있었다.

**부호의 설명**

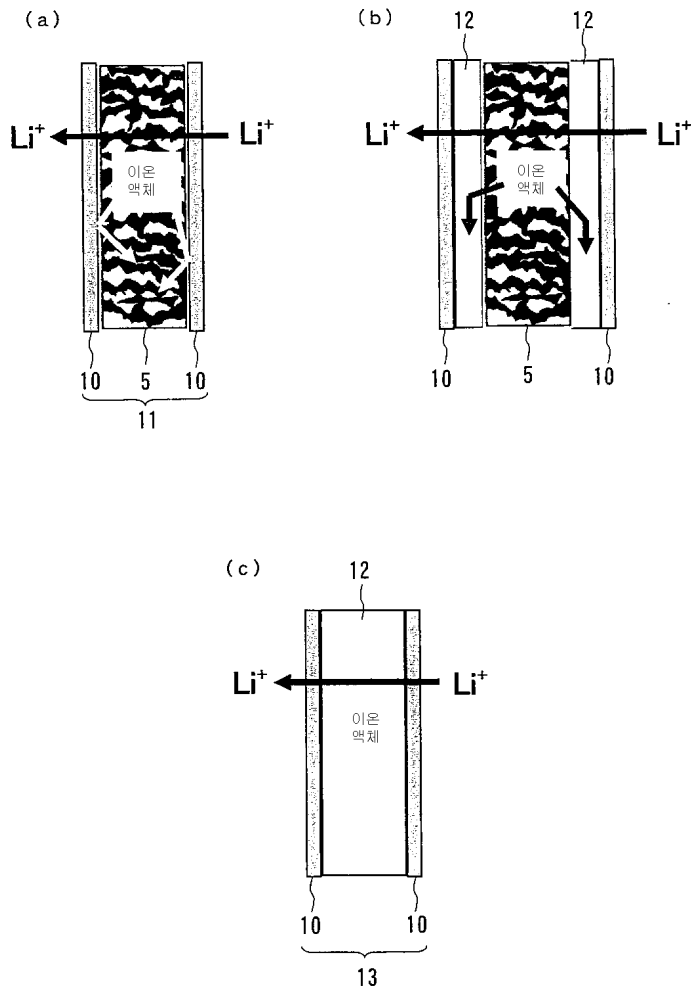
- [0100]
- |                 |            |
|-----------------|------------|
| 1:리튬 회수 장치      | 2:전기 투석조   |
| 3:애노드 전극        | 4:캐소드 전극   |
| 5:리튬 이온 선택적 투과막 | 6:리튬 공급 수단 |
| 7:리튬 회수 수단      | 8:리튬 용액 셀  |
| 9:리튬 이온 분리 회수 셀 | 10:양이온 투과막 |
| 18:역침투막         |            |

도면

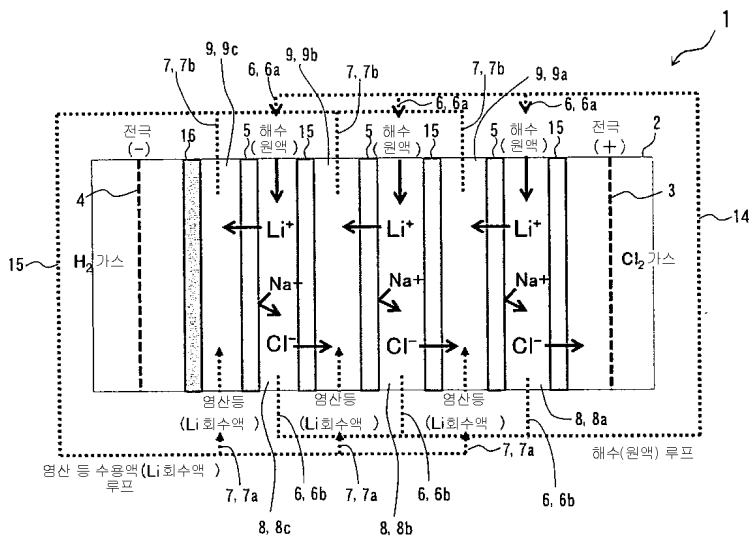
도면1



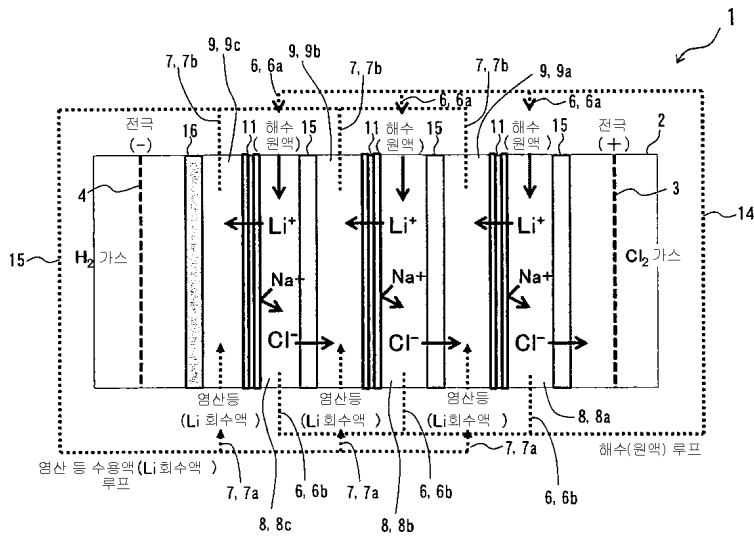
도면2



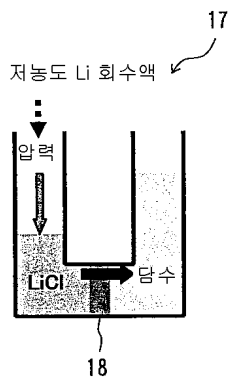
도면3



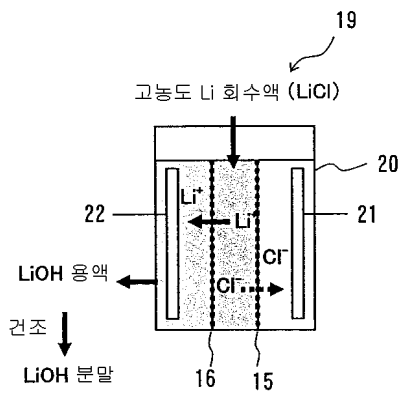
도면4



도면5

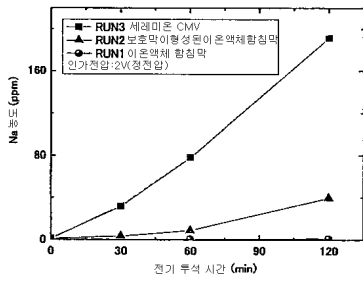


도면6

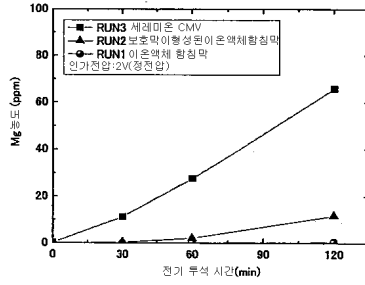




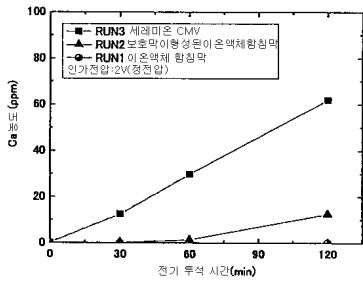
도면7



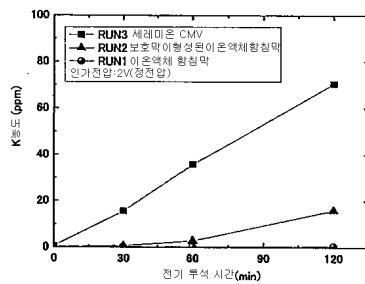
(a) 나트륨 Na



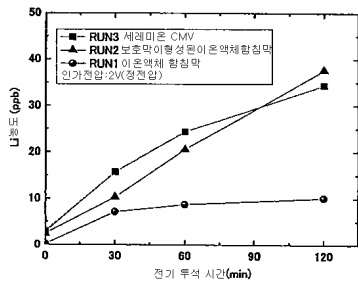
(b) 마그네슘 Mg



(c) 칼슘 Ca



(d) 칼륨 K



(e) 리튬 Li

도면8

