



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0040572
(43) 공개일자 2016년04월14일

- | | |
|---|---|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 <i>C25B 13/04</i> (2006.01) <i>C22B 26/10</i> (2006.01)
 <i>C22B 26/12</i> (2006.01) <i>C22B 26/20</i> (2006.01)
 <i>C22B 26/22</i> (2006.01) <i>C22B 3/24</i> (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
 <i>C25B 13/04</i> (2013.01)
 <i>C22B 26/10</i> (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2016-7003364
 (22) 출원일자(국제) 2014년08월07일
 심사청구일자 없음
 (85) 번역문제출일자 2016년02월05일
 (86) 국제출원번호 PCT/JP2014/070806
 (87) 국제공개번호 WO 2015/020121
 국제공개일자 2015년02월12일</p> <p>(30) 우선권주장
 JP-P-2013-165034 2013년08월08일 일본(JP)</p> | <p>(71) 출원인
 고쿠리츠젠큐가이하츠호징 니혼젠시료쿠젠큐가이하츠기코
 일본국 이바라키 나카군 도카이무라 오아자 후나
 이시카와 765-1</p> <p>(72) 발명자
 호시노 츠요시
 일본국 아오모리 가미키타군 룩카쇼무라 오아자오
 부치아자오모테다테 2-166 제펜 아토믹 에너지 에
 이전시 아오모리 연구개발센터 내</p> <p>(74) 대리인
 서종완</p> |
|---|---|

전체 청구항 수 : 총 12 항

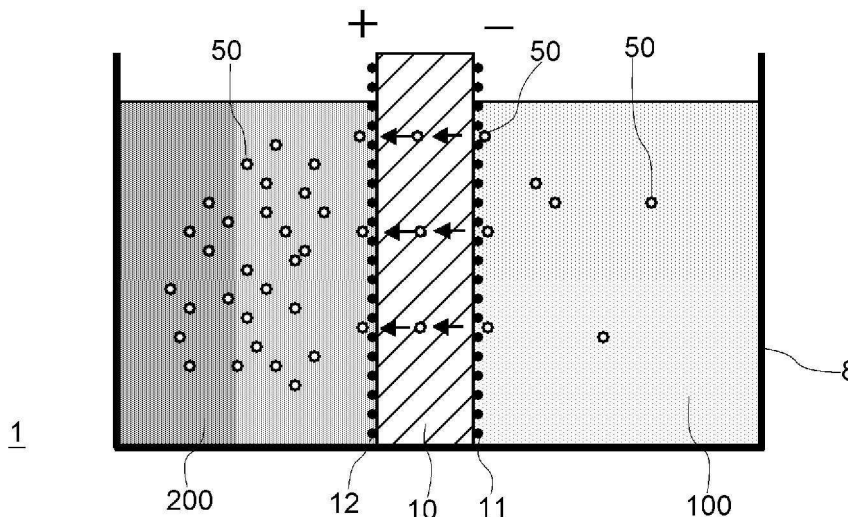
(54) 발명의 명칭 금속 이온 회수 장치, 금속 이온 회수 방법

(57) 요약

액체 속 금속 이온을 선택적이며싼 값으로 회수한다.

이 금속 이온 회수 장치(1)에서는 Li을 선택적으로 투과시키는 선택투과막(10)이 사용되고, 평판상의 선택투과막(10)의 양주면에는 메쉬상의 부극(11), 정극(12)이 각각 형성된다. 이 구조가 처리조(8) 속에 설치되고, Li 이온(50)을 포함한 원액(100)과 Li이 회수되는 곳이 되는 회수액(200)은 처리조(8) 안에서 이 선택투과막(10)에 의해 구획되어 있다. 선택투과막(10)으로서는 초 리튬 이온 전도체인 질화리튬(Li₃N), Li₁₀GeP₂S₁₂, (La_x, Li_y) TiO_z, Li_{1+x+y}Al_x(Ti, Ge)_{2-x}Si_yP_{3-y}O₁₂ 등을 이용할 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C22B 26/12 (2013.01)

C22B 26/20 (2013.01)

C22B 26/22 (2013.01)

C22B 3/24 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

금속이 금속 이온의 형태로 포함되는 수용액인 원액에서 상기 금속 이온을 회수액 속에 회수하는 금속 이온 회수 장치로서,

상기 금속 이온 전도체로 구성된 평판상의 선택투과막과,

상기 선택투과막의 일방의 주면(主面)에 고정된 메쉬상의 정극과,

상기 선택투과막의 타방의 주면에 고정된 메쉬상의 부극을 구비하고,

상기 원액과 상기 회수액이 상기 정극 및 상기 부극이 고정된 상기 선택투과막으로 구획되는 구성으로 된 것을 특징으로 하는 금속 이온 회수 장치.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 선택투과막의 일방의 주면과 상기 정극과의 사이, 상기 선택투과막의 타방의 주면과 상기 부극과의 사이에는, 다공질이며 도전성 및 유연성이 있는 재료로 구성된 시트상의 집전체가 각각 삽입된 것을 특징으로 하는 금속 이온 회수 장치.

청구항 3

제2항에 있어서,

단체인 상기 선택투과막이 면내 방향에서 여러 개 접합되어 사용되고, 상기 선택투과막이 면내 방향에서 접합된 구성에 따른 일방의 주면, 타방의 주면에 단일한 상기 집전체가 각각 설치된 것을 특징으로 하는 금속 이온 회수 장치.

청구항 4

제2항 또는 제3항에 있어서,

상기 집전체는 카본 펠트 시트로 구성된 것을 특징으로 하는 금속 이온 회수 장치.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 회수액이 순환되는 구성을 구비하고 있는 것을 특징으로 하는 금속 이온 회수 장치.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 금속은 리튬(Li)인 것을 특징으로 하는 금속 이온 회수 장치.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 선택투과막은 Li_3N , $Li_{10}GeP_2S_{12}$, $(La_x, Li_y)TiO_z$ (여기서, $x=2/3-a$, $y=3a-2b$, $z=3-b$, $0 < a \leq 1/6$, $0 \leq b \leq 0.06$, $y > 0$), $Li_{1+x+y}Al_x(Ti, Ge)_{2-x}Si_yP_{3-y}O_{12}$ (여기서, $0 \leq x \leq 0.6$, $0 \leq y \leq 0.6$) 중 어느 하나로 구성되는 것을 특징으로 하는 금속 이온 회수 장치.

청구항 8

제6항 또는 제7항에 있어서,
상기 회수액은 염산(HCl)인 것을 특징으로 하는 금속 이온 회수 장치.

청구항 9

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 금속은 세슘(Cs), 칼륨(K), 마그네슘(Mg) 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 금속 이온 회수 장치.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 기재된 금속 이온 회수 장치를 이용하여, 상기 원액에 포함되는 상기 금속 이온을 상기 회수액 속에 회수하는 것을 특징으로 하는 금속 이온 회수 방법.

청구항 11

제6항 또는 제7항에 기재된 금속 이온 회수 장치를 이용하여, 상기 원액에 포함되는 상기 금속 이온을 상기 회수액 속에 회수한 후에, 상기 회수액에 탄산나트륨(Na_2CO_3)을 첨가하는 것을 특징으로 하는 금속 이온 회수 방법.

청구항 12

제10항 또는 제11항에 있어서,
상기 정극과 상기 부극 간에 전압을 인가하는 것을 특징으로 하는 금속 이온 회수 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 액체 속에 따른 특정 금속(예를 들어, 리튬) 이온을 선택적으로 회수하는 금속 이온 회수 장치와 금속 이온 회수 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 근래 리튬 이온 전지의 재료나 핵융합로의 연료 제조에 사용되므로 산업상에 따른 리튬(Li)의 중요성이 높아지고 있다. 예를 들어, 대형 리튬 이온 전지는 전기 자동차의 전원이나 스마트 그리드와 스마트 하우스에 따른 축전용으로서 사용된다. 이러한 용도에 있어서는 대형 리튬 이온 전지를 싼 값으로 제조하기 위한 기술이 필요하다. 한편, 핵융합로에서 핵융합 연료가 되는 삼중수소는 Li를 사용하여 생산되므로 여기서도 대량의 Li이 필요하다.

[0003] Li은 광석에서 채집하는 것도 가능하지만 해수 속에 포함되어 있는 것이 알려져 있고, 지구상 모든 해수에 포함되는 Li의 총량은 방대하다. 따라서 해수에서 Li을 채집할 수 있다면 대량의 Li을 싼 값으로 얻을 수 있다.

[0004] 그러므로 Li이 포함된 용액에서 Li을 회수하는 기술이 제안되어 있다. 특허문헌 1, 2에는 해수 속에서 흡착체에 Li(이온)을 선택적으로 흡착시키고, 그 후에 흡착체에서 Li을 탈리시킴으로써 선택적으로 Li을 회수하는 기술이 기재되어 있다. 흡착체로서는, 특허문헌 1에 기재된 기술에서는 망간산화물이, 특허문헌 2에 기재된 기술에서는 비닐모노머 재료가 사용되어 있다.

[0005] 이러한 기술을 이용하여 해수에서 Li을 채집할 수 있다. 또한 동일한 기술을 이용하여 해수 이외의 액체, 예를 들어 Li(이온)이 포함된 폐액에서 Li을 선택적으로 회수하는 것도 가능하다. 따라서 이러한 기술은 Li을 싼 값으로 얻는데 상당히 유효하다. 또한, 흡착체의 재료를 선택함으로써 Li 이외의 금속에 대해서도 동일한 방법으로 회수 가능하다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0006] (특허문헌 0001) 일본특허공보 제2012-504190호 공보
(특허문헌 0002) 일본특허공개 제2009-161794호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0007] 그러나 특허문헌 1,2에 기재된 기술에서는 Li을 흡착시키는 공정과 Li을 탈리시키는 공정, 이 두 가지 공정이 필요해진다. 따라서 제조 공정이 복잡해진다. 또한 특허문헌 1,2에 기재된 기술에서 사용되는 흡착체에 대한 흡착 시의 Li의 선택성은 높지 않다. 따라서 예를 들어, 해수에 대하여 이 방법을 적용한 경우에는 Li과 동일하게 알칼리 금속인 나트륨(Na)도 동시에 흡착된다. 따라서 동일하게 회수된 다른 금속 중에서 한층 더 Li을 선택적으로 회수하는 것이 필요해진다.
- [0008] 또한 상기 흡착체를 구성하는 재료는 사용 시에 특성 열화가 발생하므로, 빈번하게 교환할 필요가 발생하는데다가 고가였다.
- [0009] 따라서 액체 속 금속(리튬) 이온을 선택적이며싼 값으로 회수하기 힘들었다.
- [0010] 본 발명은 이와 같은 문제점을 감안하여 안출한 것이며, 상기 문제점을 해결하는 발명을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0011] 본 발명은 상기 과제를 해결하기 위하여, 아래에 기재한 구성으로 하였다.
- [0012] 본 발명의 금속 이온 회수 장치는 금속이 금속 이온의 형태로 포함되는 수용액인 원액에서 상기 금속 이온을 회수액 속에 회수하는 금속 이온 회수 장치이며, 상기 금속의 이온 전도체로 구성된 평판상의 선택투과막과, 상기 선택투과막의 일방의 주면(主面)에 고정된 메쉬상의 정극과, 상기 선택투과막의 타방의 주면에 고정된 메쉬상의 부극을 구비하고, 상기 원액과 상기 회수액이 상기 정극 및 상기 부극이 고정된 상기 선택투과막으로 구획되는 구성으로 된 것을 특징으로 한다.
- [0013] 본 발명의 금속 이온 회수 장치에서, 상기 선택투과막의 일방의 주면과 상기 정극 사이, 상기 선택투과막의 타방의 주면과 상기 부극 사이에는, 다공질이며 도전성 및 유연성이 있는 재료로 구성된 시트상의 집전체가 각각 삽입된 것을 특징으로 한다.
- [0014] 본 발명의 금속 이온 회수 장치는 단체(單體)인 상기 선택투과막이 면내 방향에서 여러 개 접합되어 사용되고, 상기 선택투과막이 면내 방향에서 접합된 구성에 따른 일방의 주면, 타방의 주면에 단일한 상기 집전체가 각각 설치된 것을 특징으로 한다.
- [0015] 본 발명의 금속 이온 회수 장치에서, 상기 집전체는 카본 펠트 시트로 구성된 것을 특징으로 한다.
- [0016] 본 발명의 금속 이온 회수 장치는 상기 회수액이 순환되는 구성을 구비하는 것을 특징으로 한다.
- [0017] 본 발명의 금속 이온 회수 장치에서 상기 금속은 리튬(Li)인 것을 특징으로 한다.
- [0018] 본 발명의 금속 이온 회수 장치에서, 상기 선택투과막은 Li_3N , $Li_{10}GeP_2S_{12}$, $(La_x, Li_y)TiO_z$ (여기서, $x=2/3-a$, $y=3a-2b$, $z=3-b$, $0 < a \leq 1/6$, $0 \leq b \leq 0.06$, $y > 0$), $Li_{1+x+y}Al_x(Ti, Ge)_{2-x}Si_yP_{3-y}O_{12}$ (여기서, $0 \leq x \leq 0.6$, $0 \leq y \leq 0.6$) 중 어느 하나로 구성되는 것을 특징으로 한다.
- [0019] 본 발명의 금속 이온 회수 장치에서, 상기 회수액은 염산(HCl)인 것을 특징으로 한다.
- [0020] 본 발명의 금속 이온 회수 장치에서, 상기 금속은 세슘(Cs), 칼륨(K), 마그네슘(Mg) 중 어느 하나인 것을 특징으로 한다.
- [0021] 본 발명의 금속 이온 회수 방법은 상기 금속 이온 회수 장치를 이용하여 상기 원액에 포함되는 상기 금속 이온을 상기 회수액 속에 회수하는 것을 특징으로 한다.
- [0022] 본 발명의 금속 이온 회수 방법은 상기 금속 이온 회수 장치를 이용하여 상기 원액에 포함되는 상기 금속 이온

을 상기 회수액 속에 회수한 후에, 상기 회수액에 탄산나트륨(Na_2CO_3)을 첨가하는 것을 특징으로 한다.

[0023] 본 발명의 금속 이온 회수 방법은 상기 정극과 상기 부극 간에 전압을 인가하는 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

[0024] 본 발명은 위와 같이 구성되어 있으므로 액체 속 금속 이온을 선택적이고 싼 값으로 회수 가능하다.

도면의 간단한 설명

[0025] 도 1은 본 발명의 실시 형태에 관한 금속(Li) 이온 회수 장치의 구성을 나타내는 도이다.

도 2는 본 발명의 실시 형태에 관한 금속(Li) 이온 회수 장치에 따른 선택투과막과 정극, 부극의 관계를 나타내는 사시도이다.

도 3은 참고예가 되는 전기 투석에 따른 구성을 나타내는 도이다.

도 4는 본 발명의 실시 형태에 관한 금속(Li) 이온 회수 장치에서 집전체를 이용한 경우를 나타내는 도이다.

도 5는 본 발명의 실시 형태에 관한 금속(Li) 이온 회수 장치에서 여러 개의 선택투과막을 이용한 경우를 나타내는 도이다.

도 6은 본 발명의 실시 형태에 관한 금속(Li) 이온 회수 장치에서 변형예의 구성을 나타내는 도이다.

도 7은 실시예 1에 따른 통전 시간과 Li 회수율의 관계를 측정한 결과이다.

도 8은 실시예 2에 따른 통전 시간과 Li 회수율의 관계를 측정한 결과이다.

도 9는 실시예 3에 따른 통전 시간과 Li 회수율의 관계를 측정한 결과이다.

도 10은 실시예 4에 따른 통전 시간과 Li 회수율의 관계를 측정한 결과이다.

도 11은 실시예 5에 따른 통전 시간과 Li 회수율의 관계를 측정한 결과이다.

도 12는 실시예에서 회수된 분말의 외관 사진이다.

도 13은 실시예에 의해 회수된 분말의 분말 X선 회절 측정의 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0026] 이하, 본 발명의 실시 형태에 관한 금속 이온 회수 장치, 금속 이온 회수 방법에 대하여 설명한다. 이 금속 이온 회수 장치, 금속 이온 회수 방법에서는 이 금속을 선택적으로 투과시키는 선택투과막을 투과시킴으로써, 수용액 속 금속(리튬) 이온을 회수한다. 이때, 이 선택투과성이 높은 선택투과막이 이 투과성을 높이도록 하는 구성의 전극 등과 함께 사용된 형태가 된다.

[0027] 도 1은 금속(Li) 이온 회수 장치(1)의 원리를 설명하는 구성도이다. 이 금속 이온 회수 장치(1)에서는 Li을 선택적으로 투과시키는 선택투과막(10)이 이용되고, 평판상의 선택투과막(10)의 양주면에는 메쉬상의 부극(11), 정극(12)이 각각 형성된다. 이 구조가 처리조(8) 속에 설치되고, Li 이온(50)을 포함한 원액(100)과 Li이 회수되는 곳이 되는 회수액(200)은 처리조(8) 속에서 이 선택투과막(10)에 의해 구획되어 있다. 이때, 부극(11)은 부전위, 정극(12)은 정전위가 된다.

[0028] 선택투과막(10)으로서는 초 리튬 이온 전도체인 질화리튬(Li_3N), $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$, $(\text{La}_x, \text{Li}_y)\text{TiO}_z$ (여기서, $x = 2/3 - a$, $y = 3a - 2b$, $z = 3 - b$, $0 < a \leq 1/6$, $0 \leq b \leq 0.06$, $y > 0$), Li 치환형 NASICON(Na Super Ionic Conductor)형 결정인 $\text{Li}_{1+x+y}\text{Al}_x(\text{Ti}, \text{Ge})_{2-x}\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$ (여기서, $0 \leq x \leq 0.6$, $0 \leq y \leq 0.6$) 등을 이용할 수 있다. 이들 재료는 예를 들어, 판상의 소결체로서 얻을 수 있다. 이들 재료는 모두 $10^{-4} \sim 10^{-3} \text{Scm}^{-1}$ 이상의 높은(Li) 이온 전도율을 나타낸다.

[0029] 부극(11), 정극(12)은 각각 도 1에 따른 선택투과막(10)의 우면(일방의 주면), 좌면(타방의 주면)에 접합된다. 도 2는 이 형태의 사시도이다. 도 2에서는 선택투과막(10)에 따른 맞은편 측의 면에도 부극(11)과 동일한 형상의 정극(12)이 동일하게 설치되어 있다. 이 구성에 의해 선택투과막(10)의 우면과 좌면은 각각 일정한 부전위, 정전위로 유지된다. 부극(11)과 정극(12)의 재료로서는 원액(100)이나 회수액(200) 속에서 전기 화학 반응을 일

오리지 않는 금속 재료를 각각 적절하게 사용할 수 있다. 예를 들어, SUS, Ti, Ti-Ir 합금 등을 사용할 수 있다.

- [0030] 선택투과막(10)으로서 사용되는 상기의 재료는 고체지만, 결정 속을 자유 전자에 가까운 형태로 Li 이온이 흐름으로써, 도전성을 나타낸다는 것이 알려져 있다. 따라서 도 1의 구성에서 부극(11)을 부전위, 정극(12)을 정전위로 한 경우에는 부극(11) 측의 원액(100) 속의 Li 이온(50)(정이온) 중 선택투과막(10)의 우면에 도달한 것이 선택투과막(10)의 우면에서 좌면을 향하여 이온 전도에 의해 흐른다. 선택투과막(10)의 좌면에 도달한 Li 이온(50)은 회수액(200) 속에 회수된다. 따라서 소정 시간 경과 후에는 원액(100) 속의 Li 이온 농도는 저하하고, 회수액(200) 속의 Li 이온 농도가 증대한다.
- [0031] 상기의 구성이 유효한 이유에 대하여 아래에서 설명한다. 상기의 구성과 유사한 비교예로서 동일한 격벽과 전계를 이용하여 특정한 금속 이온을 회수하는 전기 투석이 알려져 있다. 도 3은 도 1에 대응하여 전기 투석의 원리를 설명하는 도이다. 여기서 원액(100)과 회수액(200) 간의 격벽(60)으로서 사용되는 것은 이온 교환막으로 알려진 재료이다. 정이온(Li 이온(50))은 원액(100) 속의 전기 투석용 양극(61)에서 회수액(200) 속의 전기 투석용 음극(62) 측으로 흐르지만, 이때 격벽(60)은 정이온만을 선택적으로 우측에서 좌측으로 투과시키므로, 도 1의 구성과 동일하게 Li 이온(50)을 원액(100)에서 회수액(200)으로 이동시킬 수 있다.
- [0032] 단, 이 경우에 Li 이온(50)은 실제로는 격벽(60)(이온 교환막) 속을 수화 이온의 형태로 흐르고, Li⁺의 형태로는 흐르지 않는다. 따라서 Li 이온(50)에 대하여 선택성은 높지 않다. 한편, 상기 선택투과막(10)에 사용되는 초 리튬 이온 전도체에 따른 이온 전도는 결정 격자 내에 따른 본래 Li이 들어가야 할 사이트를 Li 원자(이온)가 순차 이동하는 것에 의해 이루어지므로, 막 속을 전달하는 것은 Li 원자(이온)뿐이다. 따라서 높은 선택성이 얻어진다.
- [0033] 단, 상기 초 리튬 이온 전도체를 도 3에 따른 격벽(60) 대신 사용한 경우, Li 이온(50)을 원액(100) 측에서 회수액(200) 측으로 이동시킬 수 없고, 초 리튬 이온 전도체에 변질이 발생했다. 이것은 도 3의 구성에서는 상기 초 리튬 이온 전도체(화합물) 자신에 전기화학반응(전기분해 등)이 발생했기 때문이라고 생각된다. 즉, 상기 초 리튬 이온 전도체는 이온 전도율이 높으므로 높은 선택성이 얻어지는 한편, 전기화학반응에 의해 열화가 발생하기 쉽다.
- [0034] 따라서 도 1의 구성에서는 전계가 선택투과막(10) 속에서만 형성되도록 부극(11), 정극(12)을 선택투과막(10)에 밀착시키고 있다. 이때 선택투과막(10)의 우면과 좌면의 전위를 각각 일정하게 하고, 또한 선택투과막(10)의 우면이 용액(100), 좌면이 회수액(200)에 각각 접하도록 하기 때문에 부극(11), 정극(12)을 메쉬상으로 하고 있다.
- [0035] 즉, 도 1, 2의 구성에 의해 초 리튬 이온 전도체로 이루어지는 선택투과막(10)을 사용하여 Li 이온의 회수 효율을 더욱 높일 수 있다. 이때, 부극(11), 정극(12)이 조합된 선택투과막(10)을 도 1에 따른 좌우 방향으로 여러 장 설치하는 것도 가능하다. 또한 도 1의 구성에서는 전압을 인가하지 않는 경우에도 전기화학반응에 의해 부극(11)과 정극(12) 간에 전위차가 발생한다. 또한, 원액(100)과 회수액(200) 간에 Li 농도차가 존재하면 이것에 의해 선택투과막(10) 속을 Li 이온이 흐른다. 즉, 외부에서 전압을 인가하지 않아도 Li 이온을 회수할 수 있다.
- [0036] 이와 같이 선택투과막(10)(초 리튬 이온 전도체)의 표면의 전위를 일정하게 하고, 또한 이 표면이 원액(100), 회수액(200)과 접하도록 하려면 예를 들어, 도 4에 나타난 바와 같이 메쉬상의 부극(11), 정극(12)과, 선택투과막(10) 간에 집전체(30)를 개재시키는 것이 유효하다. 여기서 집전체(30)로서는 도전성 그리고 다공질이며 유연성이 있는 시트상의 물질로서 예를 들어, 카본 펠트 시트나, Ti 등 금속 섬유로 구성된 시트를 사용할 수 있다.
- [0037] 상기한 바와 같이 선택투과막(10)으로서 사용되는 초 리튬 이온 전도체는 소결체로서 얻어지는 경우가 많다. 이러한 경우에 그 표면은 평탄하지 않고 자갈한 요철로 구성되어 있는 경우가 많다. 따라서 선택투과막(10) 표면의 전위를 일정하게 하고, 또한 이 표면과 원액(100), 회수액(200)이 접하는 구성으로 하기 위해서는 도전성과 유연성이 있는 집전체(30)를 사용하여 요철이 존재하는 표면에 대한 밀착성을 높이는 것이 특히 유효하다. 이때 집전체(30)를 다공질로 함으로써, 선택투과막(10)과 원액(100)이나 회수액(200)이 접하는 상태도 유지된다.
- [0038] 또한 상기 초 리튬 이온 전도체의 소결체의 크기로서는 예를 들어, 5cm각 정도의 것을 싼 값으로 제조할 수 있지만, 대규모로 Li을 회수하기 위해서는 보다 커다란 선택투과막(10)이 필요하다. 이러한 경우에는 예를 들어, 도 5에 나타난 바와 같이 절연성의 수지재료 등으로 구성된 접합층(31)으로 여러 개의 선택투과막(10)을 그 면내 방향에서 접합하여 실질적으로 대면적으로 하고, 그 위에 상기 집전체(30)를 사용함으로써 실질적으로 대면적의 선택투과막을 얻을 수 있다. 집전체(30)로서는 대면적이 된 우면, 좌면 각각에 일체화된 것을 사용할 수

있다. 이것에 의해 전체의 기계적 보강이 이루어짐과 동시에 대량의 원액(100)의 처리가 가능해진다. 이렇게 실질적으로 대면적의 선택투과막을 얻을 시에도 집전체(30)는 유효하다.

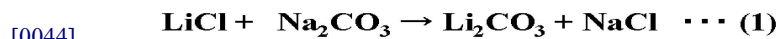
[0039] 이어서 도 6은 보다 대량의 원액(100)을 처리하기 위하여, 도 1의 구성의 금속 이온 회수 장치를 개조한 구성의 금속 이온 회수 장치(6)의 구성(변형예)을 나타내는 도이다. 이 금속 이온 회수 장치(6)에서는 대용량의 원액 저류조(71)에 원액(100)이 모이고, 대용량의 회수액 저류조(72)에 회수액(200)이 모인다. 도 1과 동일한 구성을 갖는 처리조(73)와 원액 저류조(71) 간에 원액 배관(74), (75) 및 펌프(81), (82)를 이용하여 원액(100)이 순환되며, 처리조(73)와 회수액 저류조(72) 간에 회수액 배관(76), (77) 및 펌프(83), (84)를 이용하여 회수액(200)이 순환된다. 따라서 처리조(73) 혹은 선택투과막(10) 등을 대형화하는 일 없이 대량의 원액(100)의 처리를 행할 수 있다. 원액 저류조(71), 원액 배관(74), (75), 회수액 저류조(72), 회수액 배관(76), (77)은 임의의 형태로 설치할 수 있다.

[0040] 이 구성에서는 Li의 회수 처리 시에 원액(100)이 펌프(81), (82)를 사용하여 순환되므로, 처리조(73)(선택투과막(10) 등)을 대형화할 필요 없이 대용량의 원액(100)의 처리를 행할 수 있다. 이에 따라 Li을 회수하는 측인 회수액(200)의 총량도 크게 할 필요가 있으며, 이 때문에 대용량의 회수액 저류조(72)가 사용된다. 따라서 회수액(200)도 회수액 저류조(72)와 처리조(73) 간을 펌프(83), (84)를 사용하여 순환된다. 회수액(200)의 총량은 적은 편이 Li 농도를 높일 수 있고, 총량이 많은 편이 회수되는 Li 총량을 높일 수 있다. 예를 들어, 회수액(200)의 총량은 원액(100)의 총량의 반 정도로 할 수 있다.

[0041] 이와 같이 원액(100), 회수액(200)이 순환되기 위해서는 처리 시에 원액(100), 회수액(200)이 액체인 상태가 유지될 필요가 있다. 여기서 원액(100)으로서는 해수나 간수(Bittern) 등, Li이 이온으로서 존재하고 있는 액체인 것을 전체로 하고 있으며, 처리에 따라 그 Li 농도가 감소되는 변화를 해도 일반적으로는 액체인 상태는 변함없이 유지된다. 특히 간수는 해수에서 용이하게 제조 가능한데도 해수보다도 Li 농도가 50~100배 높으므로 유효하다. 한편, 회수액(100)에서는 처리에 따라 그 Li 농도가 높아지므로 이에 따라 침전물 등이 생성되는 일이다. 침전물이 형성된 경우 펌프(83), (84)에 의한 회수액(200)의 순환이 어려워진다. 단, Li 회수 후의 회수액(200)을 다른 탱크 등으로 옮기고, 여기서 Li이 침전물의 형태가 되면 액체에서 침전물을 분리하는 것은 용이하므로 이것을 추출하는 것은 더욱 용이하다.

[0042] 또한 예를 들어, 리튬 이온 전지 등의 원료로서는 탄산리튬(Li₂CO₃)이 사용되고, 또한 Li₂CO₃은 취급이 용이한 재료로서 알려져 있다. 따라서 최종적으로는 Li을 Li₂CO₃의 형태로서 회수하는 것이 바람직하다. 그러나 이 금속 이온 회수 장치(6)에서, 회수액(200) 속에 Li₂CO₃가 생성된 경우 Li₂CO₃는 상기 침전물이 된다. 따라서 회수액(200)을 순환시킨다는 관점에서는 회수액(200) 속에는 Li₂CO₃이 형성되지 않는 것이 바람직하다.

[0043] 여기서 Li₂CO₃은 아래의 반응에 의해 용이하게 생성 가능하다.



[0045] 즉, 염화리튬(LiCl)과 탄산나트륨(Na₂CO₃)을 반응시킴으로써, Li₂CO₃과 염화나트륨(NaCl)을 생성 가능하다. 여기서 염화리튬(LiCl)은 Li 이온과 Cl 이온으로 존재하는 수용액 상태로 하는 것이 바람직하다. 따라서 처리 후의 회수액(200)이 염화리튬 수용액이 되도록 하면 이것에 Na₂CO₃ 수용액을 첨가함으로써 상기의 반응을 발생시키고, 여기서 처음으로 Li₂CO₃을 이 수용액 속의 침전물로 하여, 이것을 추출 가능하다. 구체적으로는 예를 들어, 수용액(200)을 회수액 저류조(72)에서 다른 탱크 등으로 옮겨 가열 처리 등을 행하고, Li 농도가 10% 정도가 된 후에 회수액(200)을 다른 탱크 등으로 옮기고 여기서 Na₂CO₃ 수용액을 첨가해도 된다.

[0046] 이를 위해서는 회수액(200)으로서 염산(HCl) 용액을 사용하는 것이 더욱 바람직하다. 이 경우에 처리 후의 회수액(200)은 LiCl 수용액이 되고, 처리 중에 침전물이 발생하지 않는 상태를 유지 가능하다. 그 다음 처리 후의 회수액(200)을 농축 후에 Na₂CO₃ 수용액을 첨가함으로써 NaCl 수용액(소금물) 속에 Li₂CO₃를 침전시킬 수 있고, Li₂CO₃를 용이하게 추출 가능하다. 그 다음 Li₂CO₃을 순수한 물 등으로 세정함으로써 고농도의 Li₂CO₃ 분말을 얻을 수 있다.

[0047] 즉, 도 6의 구성에서는 회수액(200)으로서 염산을 사용하는 것이 더욱 바람직하다. 이 경우에는, 부극(11)의 재료로서는 염산에 대하여 내성이 있는 Pt(코팅) 전극 등이 더욱 바람직하다.

- [0048] 실제로 도 6의 구성을 이용하여 Li 수용액에서 Li을 회수하는 실험을 행했다. 아래에서는 이 결과에 대하여 설명한다.
- [0049] (실시예 1)
- [0050] 도 6의 구성(단, 집전체 없음)에서 선택투과막(10)으로서 유효막 면적 11.3cm^2 의 Li 치환형 NASICON형 결정인 $\text{Li}_{1+x+y}\text{Al}_x(\text{Ti}, \text{Ge})_{2-x}\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$ 를 사용하고, 400ml의 해수를 원액, 200ml의 0.001mol/l의 염산을 회수액으로 하고, 정극과 부극 사이에 1V의 전압을 인가하고, 통전 시간(투석 시간)에 대한 Li 회수율을 조사했다. 여기서 Li 회수율이란 원액 속에 따른 Li 농도의 감소율로서 이 감소의 절대량은 회수액 속에 따른 증가량과 동일했다. 이 측정 결과를 도 7에 나타낸다.
- [0051] 이 결과에 의해 해수에서 Li을 회수 가능하다는 것이 확인되었다. 이때, 회수액의 플라즈마 발광 분광 분석을 행한 결과, 해수에 따른 Li 이외의 성분인 Na, Mg, K 등은 유의적으로 검출되지 않았다.
- [0052] (실시예 2)
- [0053] 도 6의 구성에서 집전체로서 도전성 카본 펠트를 사용하고, 다른 것은 실시예 1과 동일하게 하여 해수에서 Li을 회수했다. 그 측정 결과를 도 8에 나타낸다. 이 결과에 의해 집전체를 사용했을 경우에는 Li 회수 효율이 1.5배 정도 증대하는 것이 확인되었다. 또한 이 경우에도 회수액에서 Na, Mg, K 등은 유의적으로 검출되지 않았다.
- [0054] (실시예 3)
- [0055] 실시예 2와 동일한 구성에서 원액으로서 해수 대신에 간수(해수에서 식염(NaCl)을 추출한 후의 용액)를 사용한 경우의 측정 결과를 도 9에 나타낸다. 이 경우에서도 Li가 동일하게 회수 가능하고, 회수액에서 Na, Mg, K 등은 유의적으로 검출되지 않았다.
- [0056] (실시예 4)
- [0057] 실시예 2와 동일한 집전체를 사용하고, 도 5와 같이 선택투과막을 3장 조합한 구성으로 실시예 3과 동일한 측정을 행한 결과를 도 10에 나타낸다. 면적에 비례하여 실시예 3의 3배 정도의 회수 효율이 얻어졌다. 또한, 이 경우에도 회수액에서 Na, Mg, K 등은 유의적으로 검출되지 않았다.
- [0058] (실시예 5)
- [0059] 실시예 4와 동일한 구성으로 정극, 부극에 전압을 전혀 인가하지 않고 동일한 측정을 행한 결과를 도 11에 나타낸다. 전압이 인가되지 않는 경우에도 실제로는 정극과 부극 사이에 전기화학반응에 의해 0.4V의 전위차가 발생하고 있었다. 이것에 의해 전압을 인가한 실시예 4와 비교하여 회수 효율은 낮으면서도 Li이 회수 가능하다는 것이 확인되었다. 또한, 이 경우에서도 회수액에서 Na, Mg, K 등은 유의적으로 검출되지 않았다. 즉, 사용전력 0으로 Li을 회수하는 것이 가능하다는 것을 나타냈다.
- [0060] (실시예 6)
- [0061] 이어서 실시예 1~5에서 얻어진 회수액을 진공 중에서 가열한 바, 농도 10% 정도의 염화리튬 수용액이 얻어졌고, 이것에 탄산나트륨(Na_2CO_3)을 첨가하여 침전물을 얻었다. 이 침전물을 추출하여 건조시킨 흰색 분말을 살레에 넣은 외관 사진을 도 12에 나타낸다. 도 13은 이 분말에 대하여 분말 X선 회절 측정을 행한 결과이다. 여기서 0표시는 Li_2CO_3 의 결정면에 대응하는 회절 피크(기지)이다. 이 결과, X선 회절로 얻어진 대부분의 피크는 탄산리튬(Li_2CO_3)의 피크와 일치하고, 이 분말의 주성분이 탄산리튬인 것이 확인되었다.
- [0062] 또한 상기의 예에서는 회수하는 금속이 리튬(Li)인 것으로 하였으나, 이 원리에 의해 기타 금속(이온), 특히 알칼리 금속에 대해서도 상기 금속 이온 회수 장치와 회수 방법이 유효한 것은 분명하다. 예를 들어, Li처럼 초이온 도전체를 형성하는 Na, Cs, K, Mg에 대해서도 이 초이온 도전체를 상기 선택투과막에 사용함으로써, 동일한 효과를 이룬다. 특히, NaCl 등으로서 고효율로 얻을 수 있는 Na과 비교하여 고효율로 회수하는 것이 비교적 어려운 Cs, K, Mg에 대해서는 상기 구성은 유효하다.

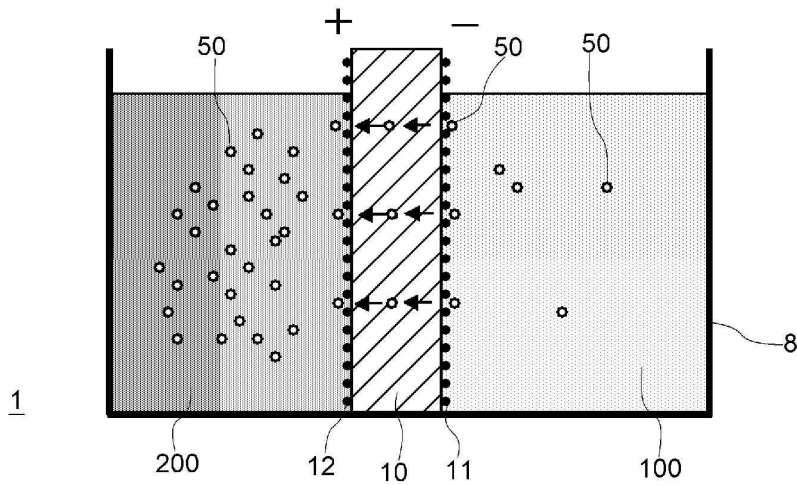
부호의 설명

- [0063] 1,6 금속(Li) 이온 회수 장치

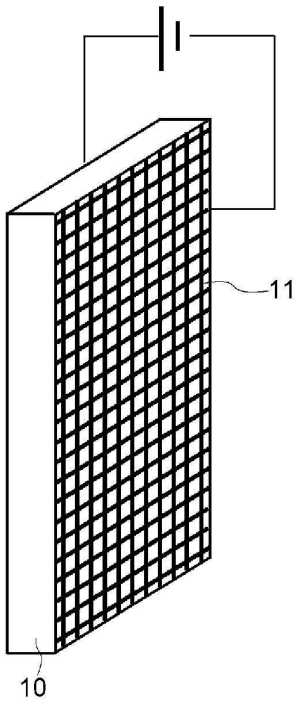
- 8, 73 처리조
- 10 선택투과막
- 11 부극
- 12 정극
- 30 집전체
- 31 접합층
- 50 Li 이온
- 60 격벽
- 61 전기 투석용 양극
- 62 전기 투석용 음극
- 71 원액 저류조
- 72 회수액 저류조
- 74, 75 원액배관
- 76, 77 회수액배관
- 81~84 펌프
- 100 원액
- 200 회수액

도면

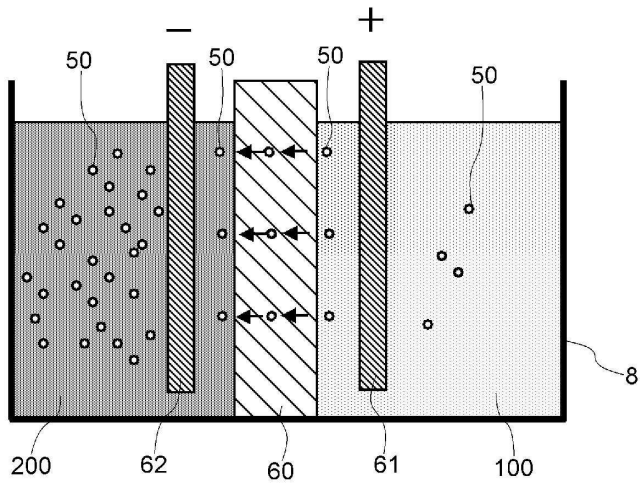
도면1



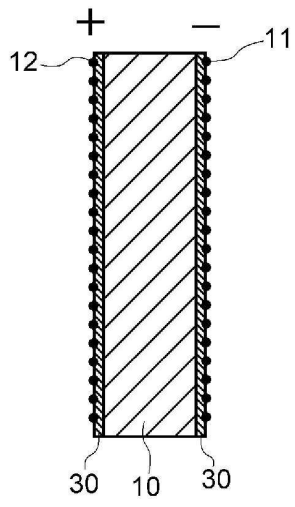
도면2



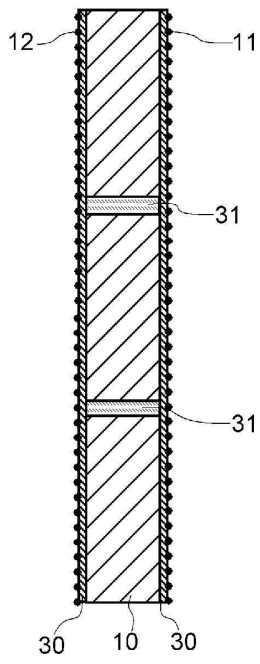
도면3



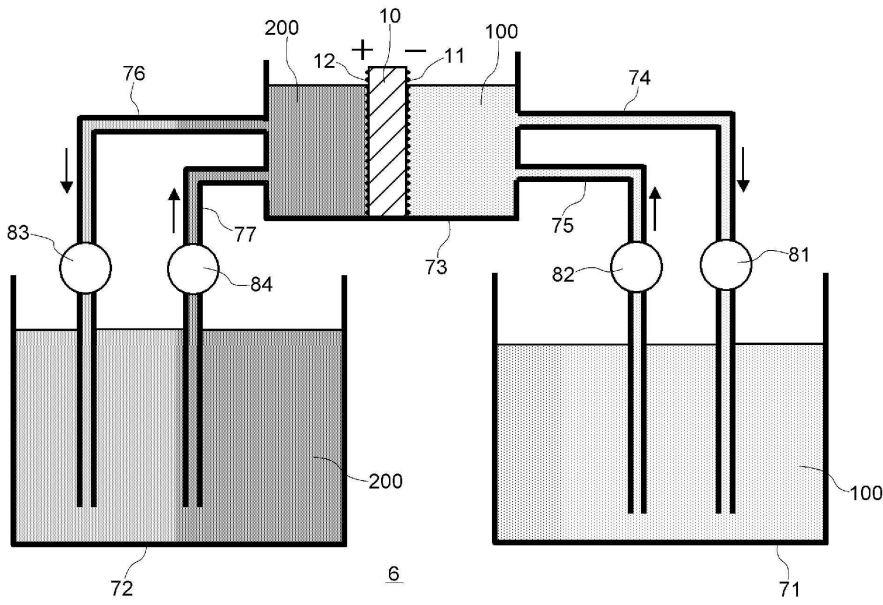
도면4



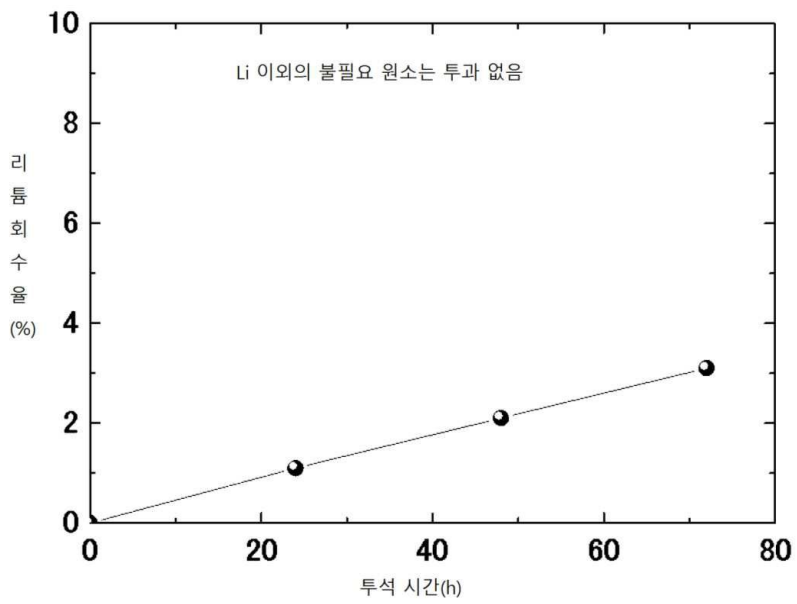
도면5



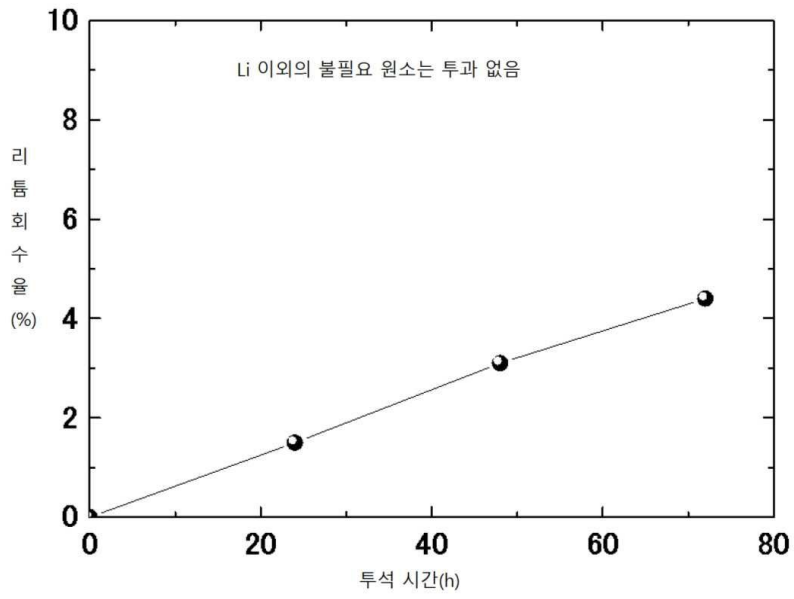
도면6



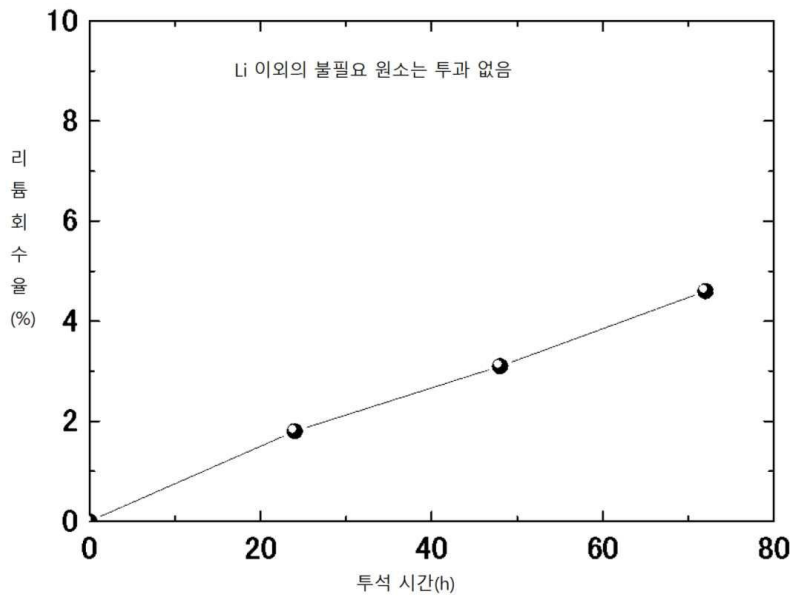
도면7



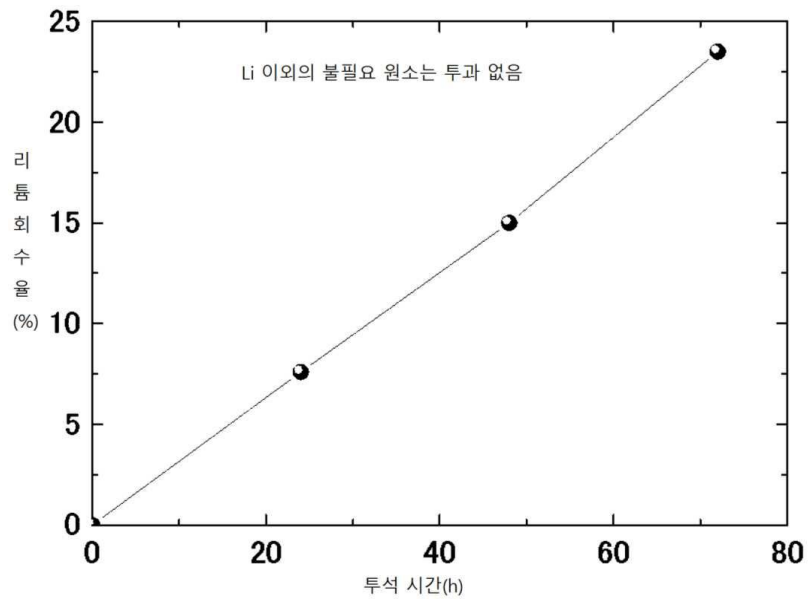
도면8



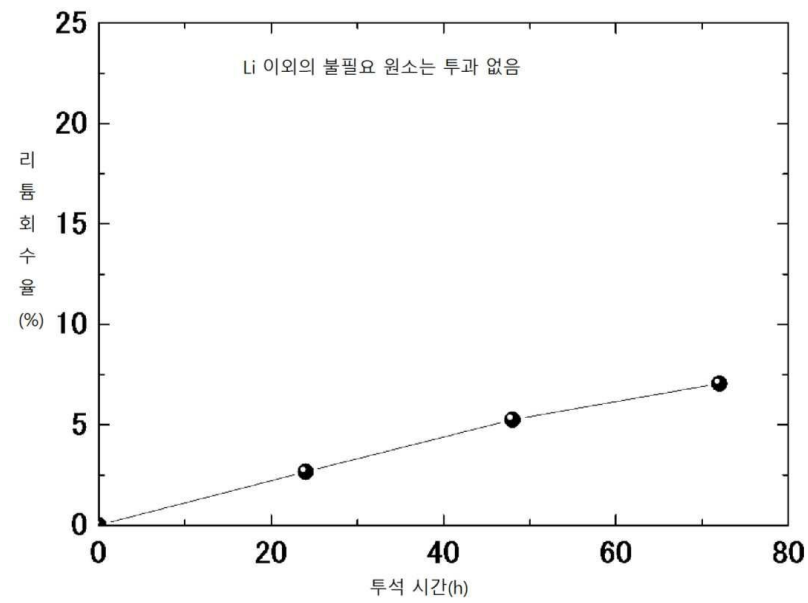
도면9



도면10



도면11



도면12



도면13

