



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2022년02월08일
(11) 등록번호 10-2358882
(24) 등록일자 2022년01월28일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C02F 1/469 (2006.01) C02F 1/58 (2006.01)
C22B 26/12 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C02F 1/4691 (2013.01)
C02F 1/58 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2021-0055701
(22) 출원일자 2021년04월29일
심사청구일자 2021년04월29일
(56) 선행기술조사문헌
JP2010517746 A*
KR101711854 B1*
KR1020120051729 A*
KR1020190080543 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
두산중공업 주식회사
경상남도 창원시 성산구 두산볼보로 22 (귀곡동)
(72) 발명자
강위관
경기도 용인시 기흥구 동백1로 9, 5003동 701호(중동, 초당마을코아루아파트)
조호용
경기도 용인시 기흥구 동백죽전대로 455-10, 105동 201호(동백동, 해든마을동문굿모닝힐)
유장용
경기도 수원시 영통구 센트럴타운로 76, 6103동 2202호(이의동, e편한세상광고)
(74) 대리인
이영규, 윤병국

전체 청구항 수 : 총 10 항

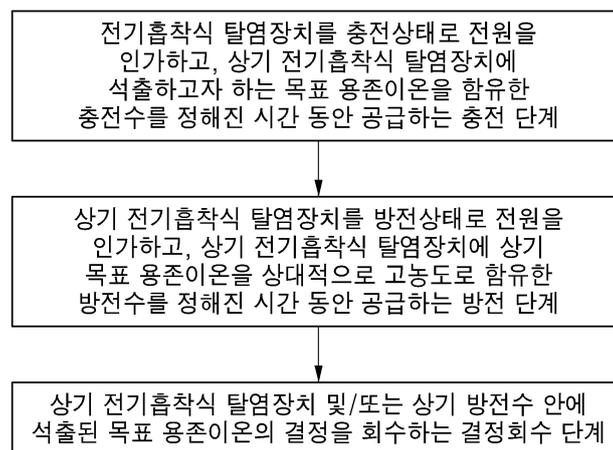
심사관 : 이동제

(54) 발명의 명칭 **탈염 전기흡착식 결정 제조방법**

(57) 요약

개시되는 발명은 탈염 전기흡착식 결정 제조방법에 관한 것으로서, 전기흡착식 탈염장치를 충전상태로 전원을 인가하고, 상기 전기흡착식 탈염장치에 석출하고자 하는 목표 용존이온을 함유한 충전수를 정해진 시간 동안 공급하는 충전 단계;와, 상기 전기흡착식 탈염장치를 방전상태로 전원을 인가하고, 상기 전기흡착식 탈염장치에 상기 목표 용존이온이 포화상태인 방전수를 정해진 시간 동안 공급하는 방전 단계; 및 상기 전기흡착식 탈염장치 및/또는 상기 방전수 안에 석출된 목표 용존이온의 결정을 회수하는 결정회수 단계;를 포함한다.

대표도 - 도2



(52) CPC특허분류
C22B 26/12 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

전기흡착식 탈염장치를 충전상태로 전원을 인가하고, 상기 전기흡착식 탈염장치에 석출하고자 하는 목표 용존이온을 함유한 충전수를 정해진 시간 동안 공급하는 충전 단계;

상기 전기흡착식 탈염장치를 방전상태로 전원을 인가하고, 상기 전기흡착식 탈염장치에 상기 목표 용존이온이 포화상태인 방전수를 정해진 시간 동안 공급하는 방전 단계; 및

상기 전기흡착식 탈염장치 및/또는 상기 방전수 안에 석출된 목표 용존이온의 결정을 회수하는 결정회수 단계;

를 포함하고,

상기 충전수는 상기 목표 용존이온의 염과 그 밖의 불순물을 포함하는 고체를 용해한 용액인 것을 특징으로 하는 탈염 전기흡착식 결정 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 방전 단계에서,

상기 방전수는 상기 목표 용존이온을 포화농도 이상의 고농도로 함유하는 것을 특징으로 하는 탈염 전기흡착식 결정 제조방법.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 방전수는,

상기 충전 단계 및 방전 단계를 반복하여 상기 방전수의 목표 용존이온의 농도를 농축한 것임을 특징으로 하는 탈염 전기흡착식 결정 제조방법.

청구항 4

제2항에 있어서,

상기 방전수는,

상기 방전수에 상기 목표 용존이온의 염을 용해한 것임을 특징으로 하는 탈염 전기흡착식 결정 제조방법.

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 전기흡착식 탈염장치는 배치 타입의 장치인 것을 특징으로 하는 탈염 전기흡착식 결정 제조방법.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 전기흡착식 탈염장치는 상기 충전수를 수용한 충전수 탱크 및 상기 방전수를 수용한 방전수 탱크와 연결되고,

상기 방전수 탱크에 수용된 방전수는 상기 전기흡착식 탈염장치를 순환하는 것을 특징으로 하는 탈염 전기흡착식 결정 제조방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 충전 단계 및 방전 단계를 정해진 시간 또는 횟수 동안 반복한 이후에, 상기 결정회수 단계를 진행하는 것을 특징으로 하는 탈염 전기흡착식 결정 제조방법.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 충전 단계에서 상기 전기흡착식 탈염장치 안의 충전수를 모두 배출한 이후에 상기 방전 단계를 진행하는 것을 특징으로 하는 탈염 전기흡착식 결정 제조방법.

청구항 11

제9항에 있어서,

상기 충전 단계에서 상기 전기흡착식 탈염장치 안의 충전수를 모두 배출한 이후에 상기 방전 단계를 진행하고, 상기 방전 단계에서 상기 전기흡착식 탈염장치 안의 방전수를 모두 배출한 이후에 상기 충전 단계를 진행하는 것을 특징으로 하는 탈염 전기흡착식 결정 제조방법.

청구항 12

제1항에 있어서,

상기 목표 용존이온은 리튬 이온이고,

상기 석출된 목표 용존이온의 결정은 탄산리튬 또는 수산화리튬인 것을 특징으로 하는 탈염 전기흡착식 결정 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 전기흡착식 탈염화 기술(Capacitive De-Ionization; CDI)을 이용하는 탈염 전기흡착식 결정 제조방법에 관한 것으로서, 원수 안에 함유된 유가자원의 이온을 과포화 상태로 농축하여 결정화에 이르도록 함으로써 유용한 유가자원을 효율적으로 회수할 수 있고 수중 오염물질을 포함하는 원수를 폐기할 때의 비용과 환경문제를 해결할 수 있는 탈염 전기흡착식 결정 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 수중 오염물질을 포함한 하, 폐수 처리장의 원수는 적절한 처리를 거쳐 방류되거나 재사용됨으로써 환경오염을 방지하고 부족한 가용 수자원을 보충해야 한다. 각종 수중 오염물질을 함유한 원수를 처리하기 위해 물리적, 화학적, 생물학적 방식의 침전, 여과, 산화, 투석, 흡착 등의 다양한 공정을 적용할 수 있다. 하폐수의 처리 방식은 원수에 함유된 물질의 종류와 농도 등을 고려하여 적절히 설계되며, 다량의 무기염류가 포함되어 있는 경우에는 전기흡착식 탈염화 기술(Capacitive De-Ionization; CDI)이 적용되기도 한다.

[0003] 전기흡착식 탈염화 기술의 개념은 도 1에 도시되어 있다. 원수에는 각종 무기염류가 포함되어 있고, 이러한 원수는 전기흡착식 탈염장치로 유입된다. 전기흡착식 탈염장치는 원수가 흐르는 공간을 형성하고 유지하기 위한 스페이서가 구비되고, 스페이서의 양옆으로는 양극과 음극 전극이 서로 대향 배치되어 있다. 양극 전극에는 음이온 교환막이 인접 배치되고, 음극 전극에는 양이온 교환막이 인접 배치된다. 여기서, 음이온 교환막은 음이온

만 통과하고 보유하는 선택성을 가진 막이고, 그 반대의 성질을 가진 양이온 교환막은 양이온만 통과하고 보유하는 선택성을 가진다.

[0004] 이러한 전기흡착식 탈염장치에서, 양극 전극과 음극 전극에 각각 양극과 음극의 전원이 인가되면, 원수 안에 포함된 무기염류 중 음이온은 양극에 전기적으로 끌려 이동하고 음이온 교환막을 통과하여 양극 영역에 보유된다. 원수 안의 양이온은, 이와는 반대 방향의 음극에 끌려 음극 영역에 보유된다. 이와 같이, 전기흡착식 탈염장치의 양극 전극과 음극 전극에 각각 (+) 전원과 (-) 전원이 인가된 충전상태에서는 전기흡착식 탈염장치 안에 음이온과 양이온이 축적되고, 전기흡착식 탈염장치를 통과한 원수의 용존이온은 감소한다. 즉, 다량의 무기염류를 함유한 원수는 전기흡착식 탈염장치의 충전상태에서 정화된다.

[0005] 한편, 전기흡착식 탈염장치는 정기적으로 재생과정을 거쳐야 한다. 재생과정은 양극과 음극에 축적된 음이온과 양이온을 배출함으로써 전기흡착식 탈염장치의 정화능력을 회복시키는 과정이다. 재생과정은 전기흡착식 탈염장치의 양극 전극과 음극 전극에 각각 (-) 전원과 (+) 전원이 인가되는 방전상태에서 이루어진다. 방전상태에서, 음이온은 (-) 전원의 척력에 의해 음이온 교환막을 통과해 밖으로 배출되고, 양이온은 마찬가지로 음극 전극에서 (+) 전원의 척력에 의해 분리되어 배출된다(양극 전극과 음극 전극의 기준은 충전상태임). 농축 배출된 고농도 원수는 별도의 처리를 거친 후에 방류되어야 한다.

[0006] 이와 같이, 전기흡착식 탈염화 기술은 원수 안에 함유된 각종 용존이온을 전기적으로 흡착하여 원수로부터 분리함으로써 원수를 적정 농도 이하로 정화하는데 사용하는 기술이다. 본 발명은 이러한 전기흡착식 탈염화 기술을 이용하여, 원수를 정화하는 개념과는 전혀 다른 접근으로서, 원수 안에 함유된 유기자원의 이온을 과포화 상태로 농축하여 결정화에 이르도록 하는 방법을 새로이 도출한 것이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 한국등록특허 제10-2011115호 (2019.08.08 등록)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명은 원수 안에 함유된 유기자원의 이온을 과포화 상태로 농축하여 결정화에 이르도록 함으로써 유용한 유기자원을 효율적으로 회수할 수 있고, 각종 오염물질을 함유한 원수를 폐기할 때의 비용과 환경문제를 해결할 수 있는 탈염 전기흡착식 결정 제조방법을 제공하는데 그 목적이 있는 것이다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명은 탈염 전기흡착식 결정 제조방법에 관한 것으로서, 전기흡착식 탈염장치를 충전상태로 전원을 인가하고, 상기 전기흡착식 탈염장치에 석출하고자 하는 목표 용존이온을 함유한 충전수를 정해진 시간 동안 공급하는 충전 단계;와, 상기 전기흡착식 탈염장치를 방전상태로 전원을 인가하고, 상기 전기흡착식 탈염장치에 상기 목표 용존이온이 포화상태인 방전수를 정해진 시간 동안 공급하는 방전 단계; 및 상기 전기흡착식 탈염장치 및/또는 상기 방전수 안에 석출된 목표 용존이온의 결정을 회수하는 결정회수 단계;를 포함한다.

[0010] 상기 방전 단계에서, 상기 방전수는 상기 목표 용존이온을 포화농도 이상의 고농도로 함유하는 것을 특징으로 한다.

[0011] 본 발명의 일 실시형태에서, 상기 방전수는, 상기 충전 단계 및 방전 단계를 반복하여 상기 방전수의 목표 용존이온의 농도를 농축한 것일 수 있다.

[0012] 또는, 상기 방전수는, 상기 방전수에 상기 목표 용존이온의 염을 용해한 것일 수 있다.

[0013] 그리고, 본 발명의 일 실시형태에서, 상기 충전수는 상기 목표 용존이온을 함유한 폐수이고, 상기 폐수는 상기 충전 단계를 거쳐 정화된다.

[0014] 또는, 상기 충전수는 상기 목표 용존이온의 염과 그 밖의 불순물을 포함하는 고체를 용해한 용액일 수 있다.

- [0015] 그리고, 실시형태에 따라, 상기 전기흡착식 탈염장치는 배치 타입의 장치일 수 있다.
- [0016] 여기서, 상기 전기흡착식 탈염장치는 상기 충전수를 수용한 충전수 탱크 및 상기 방전수를 수용한 방전수 탱크와 연결되고, 상기 방전수 탱크에 수용된 방전수는 상기 전기흡착식 탈염장치를 순환한다.
- [0017] 그리고, 상기 충전 단계 및 방전 단계를 정해진 시간 또는 횟수 동안 반복한 이후에, 상기 결정회수 단계를 진행할 수 있다.
- [0018] 한편, 상기 충전 단계에서 상기 전기흡착식 탈염장치 안의 충전수를 모두 배출한 이후에 상기 방전 단계를 진행할 수 있다.
- [0019] 그리고, 상기 충전 단계에서 상기 전기흡착식 탈염장치 안의 충전수를 모두 배출한 이후에 상기 방전 단계를 진행하고, 상기 방전 단계에서 상기 전기흡착식 탈염장치 안의 방전수를 모두 배출한 이후에 상기 충전 단계를 진행하는 것을 반복할 수 있다.
- [0020] 그리고, 본 발명의 일 실시형태에서, 상기 목표 용존이온은 리튬 이온이고, 상기 석출된 목표 용존이온의 결정은 탄산리튬 또는 수산화리튬일 수 있다.

발명의 효과

- [0021] 상기와 같은 구성을 가진 본 발명의 탈염 전기흡착식 결정 제조방법에 의하면, 전기흡착 탈염화 기술을 각종 오염물질을 함유한 원수를 정화한다는 종래의 개념에서 벗어나, 원수 안에 포함된 유가자원의 이온을 석출하여 유용하게 활용할 수 있도록 한다. 특히, 본 발명은 종래의 증발결정화나 냉각결정화 등을 사용하는 기술에 비해 고농도 결정을 저에너지로 수득할 수 있기에 환경친화적이고 비용절감의 여러 장점을 가진다.
- [0022] 또한, 전기흡착 탈염화 기술을 통해 농축된 고농도 폐수를 다시 후처리를 하여 방류할 필요가 없어지므로, 종래 고농도 폐수를 폐기할 때의 비용과 환경문제까지 해결할 수 있다.
- [0023] 본 발명의 효과들은 이상에서 언급한 효과들로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 효과들은 아래의 상세한 설명으로부터 통상의 기술자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

도면의 간단한 설명

- [0024] 도 1은 전기흡착식 탈염화 기술의 개념의 설명하는 도면.
- 도 2는 탈염 전기흡착식 결정 제조방법의 전체적인 흐름을 도시한 도면.
- 도 3은 도 2의 충전 단계를 설명하는 도면.
- 도 4는 도 2의 방전 단계를 설명하는 도면.
- 도 5는 전기흡착식 탈염장치를 이용하여 목표 용존이온의 농도를 이동시킨 실험결과를 보여주는 그래프.
- 도 6은 도 2의 결정회수 단계를 설명하는 도면.
- 도 7은 본 발명의 일 실시형태를 구현한 시스템을 도시한 도면.
- 도 8은 본 발명의 다른 실시형태를 구현한 시스템을 도시한 도면.
- 도 9는 본 발명을 수행하여 회수한 탄산리튬의 XRD 분석결과를 도시한 그래프.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0025] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시 예를 상세히 설명한다. 본 발명의 이점 및 특징, 그리고 그것들을 달성하는 방법은 첨부되는 도면과 함께 상세하게 후술되어 있는 실시 예를 참조하면 명확해질 것이다. 그러나 본 발명은 이하에서 개시되는 실시 예에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 수 있으며, 단지 본 실시 예들은 본 발명의 개시가 완전하도록 하고, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이며, 본 발명은 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다. 명세서 전체에 걸쳐 동일 참조 부호는 동일 구성 요소를 지칭한다.
- [0026] 다른 정의가 없다면, 본 명세서에서 사용되는 모든 용어(기술 및 과학적 용어를 포함)는 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 공통적으로 이해될 수 있는 의미로 사용될 수 있을 것이다. 또 일반적으로

사용되는 사전에 정의되어 있는 용어들은 명백하게 특별히 정의되어 있지 않는 한 이상적으로 또는 과도하게 해석되지 않는다. 본 명세서에서 사용된 용어는 실시 예들을 설명하기 위한 것이며 본 발명을 제한하고자 하는 것은 아니다. 본 명세서에서, 단수형은 문구에서 특별히 언급하지 않는 한 복수형도 포함한다.

- [0027] 본 명세서에서 사용되는 "포함한다 (comprises)" 및/또는 "포함하는 (comprising)"은 언급된 구성 요소, 단계, 동작 및/또는 소자는 하나 이상의 다른 구성 요소, 단계, 동작 및/또는 소자의 존재 또는 추가를 배제하지 않는다.
- [0029] 도 2는 본 발명에 따른 탈염 전기흡착식 결정 제조방법의 전체적인 흐름을 도시한 순서도이다. 도 2에 나타난 것과 같이, 본 발명의 탈염 전기흡착식 결정 제조방법은 크게 나누어 충전 단계, 방전 단계, 그리고 결정회수 단계를 포함한다.
- [0030] 충전 단계는 전기흡착식 탈염장치(10)를 충전상태로 전원(400)을 인가하고, 전기흡착식 탈염장치(10)에 석출하고자 하는 목표 용존이온을 함유한 충전수(510)를 정해진 시간 동안 공급하는 단계이다. 이러한 충전 단계에서의 전기흡착식 탈염장치(10)는 도 3에 도시되어 있다.
- [0031] 여기서, 전기흡착식 탈염장치(10)의 기본적인 구성은 도 1에 도시된 것과 동일하다. 즉, 전기흡착식 탈염장치(10)는 원수가 흐르는 공간을 형성하고 유지하기 위한 스페이서(300)가 구비되고, 스페이서(300)의 양옆으로는 양극 전극(100)과 음극 전극(200)이 서로 대향 배치되어 있다. 양극 전극(100)에는 음이온 교환막(110)이 인접 배치되고, 음극 전극(200)에는 양이온 교환막(210)이 인접 배치된다. 여기서, 음이온 교환막(110)은 음이온만 통과하고 보유하는 선택성을 가진 막이고, 그 반대의 성질을 가진 양이온 교환막(210)은 양이온만 통과하고 보유하는 선택성을 가진다.
- [0032] 그리고, 전기흡착식 탈염장치(10)를 충전상태로 전원(400)을 인가한다는 것은, 도 1에서 설명한 바와 같이, 전기흡착식 탈염장치(10)의 양극 전극(100)과 음극 전극(200)에 각각 양극과 음극의 전원(400)이 인가된 상태를 의미한다. 이러한 충전 상태에서는, 원수 안에 포함된 무기염류 중 음이온은 양극에 전기적으로 끌려 이동하고 음이온 교환막(110)을 통과하여 양극 영역에 보유되고, 양이온은 이와는 반대로 음극에 끌려 양극 영역에 보유된다.
- [0033] 그리고, 충전수(510)는 전기흡착식 탈염장치(10)가 충전상태에 있을 때 공급되는 용액을 의미하는 것으로서, 충전수(510)에는 전기흡착식 탈염장치(10)에서 석출하고자 하는 목표 용존이온이 함유되어 있다. 원하는 수준의 전기흡착 작용이 일어날 정도의 시간 동안 충전상태는 유지된다. 후술할 방전수(610)에 비해, 충전수(510)에 함유된 목표 용존이온의 농도는 상대적으로 낮다.
- [0034] 방전 단계는 전기흡착식 탈염장치(10)를 방전상태로 전원(400)을 인가하고, 전기흡착식 탈염장치(10)에 목표 용존이온을 상대적으로 고농도로 함유한 방전수(610)를 정해진 시간 동안 공급하는 단계이다. 방전상태에 있는 전기흡착식 탈염장치(10)는 도 4에 도시되어 있다.
- [0035] 역시 도 1에서 설명한 것처럼, 전기흡착식 탈염장치(10)가 방전상태에 있으면 양극과 음극에 축적된 음이온과 양이온은 각 전극(100, 200)과 교환막(110, 210) 밖으로 배출된다. 즉, 방전상태에서 전기흡착식 탈염장치(10)의 양극 전극(100)과 음극 전극(200)에는 각각 음극과 양극 전원(400)이 인가되고, 이에 따라 음이온은 음극 전원(400)의 척력에 의해 음이온 교환막(110)을 통과해 밖으로 배출되고, 양이온은 마찬가지로 원리로서 양극 전극(100)에서 분리되어 배출된다.
- [0036] 그리고, 방전수(610)는 전기흡착식 탈염장치(10)가 방전상태에 있을 때 공급되는 용액을 의미하는 것이며, 방전수(610)에도 목표 용존이온이 함유되어 있는데, 그 농도는 충전수(510)에 비해 상대적으로 고농도를 이루고 있다. 방전 단계는 흡착되었던 용존이온이 충분히 배출될 정도의 시간 동안 유지된다.
- [0037] 이러한 충전 단계와 방전 단계를 목표 용존이온의 측면에서 보면, 물질을 저농도에서 고농도 쪽으로 이동시키는 물질 이동의 단계라 말할 수 있다. 즉, 충전 단계에서 저농도의 충전수(510)에 함유된 목표 용존이온은 전기흡착식 탈염장치(10)에 제공된 전기에너지에 의해 충전수(510)에서 전기흡착식 탈염장치(10)의 전극(100, 200)으로 이동한다. 충전상태가 유지되는 한 충전수(510)에서 이동한 목표 용존이온은 전기흡착식 탈염장치(10)에 보유된다.
- [0038] 방전 단계는 전기흡착식 탈염장치(10)에 보유된 목표 용존이온을, 목표 용존이온이 포화상태에 있는 방전수(610)로 이동하는 단계이다. 목표 용존이온이 방전수(610)로 이동하는 것도 전기에너지에 의한다. 즉, 전기흡착식 탈염장치(10)의 전극(100, 200)에 발생한 척력에 의해 용존이온은 강제적으로 고농도의 방전수(610)로 이동

하고, 이에 따라 방전수(610)의 목표 용존이온의 농도는 과포화 상태로 상승한다.

- [0039] 이와 같이, 본 발명에서 전기흡착식 탈염장치(10)는 저농도의 충전수(510)에서 목표 용존이온을 뽑아서 포화상태에 있는 고농도의 방전수(610)로 이동하는 일종의 물질 펌프의 역할을 한다. 여기서, 충전수(510)는 방전수(610)의 목표 용존이온을 증가시키기 위한 원천의 역할을 한다.
- [0040] 도 5는 전기흡착식 탈염장치(10)를 이용하여 목표 용존이온(리튬이온)의 농도를 이동시킨 실험결과를 보여주는 그래프이다. 도 5에서 원수는 충전수(510)에, 그리고 농축수는 방전수(610)에 대응하는 것으로 이해하면 된다. 도 5가 보여주는 것은 전기흡착식 탈염장치(10)를 이용함으로써 목표 용존이온을 이동할 수 있다는 것이다. 즉, 시작 농도는 원수와 농축수가 동일(전도도 13,000 μ s/cm)하지만, 전기흡착식 탈염장치(10)를 통해 리튬이온을 원수에서 농축수로 이동함으로써 농축수의 농도를 과포화 상태까지 상승시킬 수 있다. 농축수 안에서 과포화 상태에 있는 리튬 이온은 결정으로 석출되었으며, 이에 따라 농축수의 농도는 최종적으로는 포화농도(약 19,700 μ s/cm)를 유지하게 된다.
- [0041] 충전 단계와 방전 단계를 충분히 거치면, 방전수(610)의 목표 용존이온 농도는 한계치 이상, 즉 과포화 농도까지 상승하게 되고, 포화농도를 초과하는 목표 용존이온은 결정으로 석출된다. 결정회수 단계는 이렇게 석출된 목표 용존이온의 결정을 회수하는 단계이며, 방전수(610) 안에서 목표 용존이온의 결정을 회수한다. 결정회수 단계는 도 6에 도시되어 있다. 방전수(610)를 여과함으로써 결정을 쉽게 회수할 수 있으며, 전기흡착식 탈염장치(10) 안에 미소하게 남아 있는 결정은 장치 운용상의 경제성을 고려하여 회수하지 않을 수 있다.
- [0042] 본 발명을 통해 석출되는 목표 용존이온은 경제적으로 유용한 유가자원을 선택할 수 있다. 예를 들어, 배터리의 핵심소재인 리튬을 목표 용존이온으로 설정할 수 있으며, 이로써 본 발명은 폐 배터리내 유가자원을 재사용하는 효과적인 공정으로 사용될 수 있다.
- [0043] 여기서, 초기의 방전수(610)는 목표 용존이온을 포화농도에 근접한 고농도로 함유하는 것이 바람직하다. 예컨대, 방전수(610)는 목표 용존이온의 포화농도 대비 90% 이상의 고농도 상태로 준비되는 것이 바람직할 수 있다. 이는 방전 단계에서 소량의 목표 용존이온이 추가되더라도 곧바로 석출 현상이 일어나는 것이 결정회수의 경제성에서 유리하기 때문이다. 석출되는 결정의 원천은 충전수(510)에서 기원하는 것이므로, 결정이 회수된 후에도 방전수(610)는 포화농도 이상을 계속 유지하게 된다.
- [0044] 이러한 고농도의 방전수(610)를 준비하는 것은 여러 방법을 통해 이루어질 수 있다. 예를 든다면, 전술한 충전 단계 및 방전 단계를 반복하여 목표 용존이온의 농도를 농축함으로써 고농도의 방전수(610)를 미리 준비할 수 있다. 이러한 방법은 저농도의 충전수(510)에 함유된 목표 용존이온을 회수한다는 측면에서 환경친화적이기는 하지만, 회수 과정에서 많은 에너지가 소모되기에 효율적이지 않을 수 있다. 이러한 문제를 고려하여, 상대적으로 저농도인 방전수(610)에 목표 용존이온의 염을 용해하여 그 농도가 포화농도에 근접한, 또는 이미 포화상태에 도달한 고농도 방전수(610)를 준비할 수 있다. 예를 들어, 저농도의 충전수(510)에 목표 용존이온의 염을 용해하여 고농도의 방전수(610)로 준비할 수 있다.
- [0045] 그리고, 충전수(510)는 목표 용존이온을 함유한 다양한 형태의 용액을 사용하여 준비할 수 있다. 예를 들어, 목표 용존이온을 함유한 폐수를 충전수(510)로 활용할 수 있으며, 이럴 경우에 폐수는 충전 단계를 거쳐 정화되므로, 본 발명은 유가자원을 회수하는 것뿐만 아니라 폐수를 정화하는 역할까지 함께 하게 된다.
- [0046] 또는, 충전수(510)는 목표 용존이온의 염과 그 밖의 불순물을 포함하는 고체를 용해한 용액일 수 있다. 이런 경우에, 본 발명은 불순물을 포함하는 목표 용존이온의 염 혼합물에서 목표 용존이온을 순도 높게 분리해내는 역할을 한다. 예를 들어, 폐 배터리의 니켈-코발트-망간(NCM)-리튬 혼합물을 용해하여 충전수(510)를 준비하고, 이 충전수(510)에서 리튬을 선택적으로 분리해낼 수 있다.
- [0047] 종래의 경우에는 불순물로부터 목표로 하는 물질을 분리하거나 결정을 얻기 위해 분별증류나 증발 및 여과, 역삼투막, 증발결정화나 냉각결정화 등의 기술을 사용했지만, 이러한 방법은 대규모 장치를 요구하며 에너지 소비가 크거나 유지비용이 높은 경우가 대부분이다. 이에 비해 본 발명은 전기흡착식 탈염화 기술을 적용하고 있기에 소규모 장치와 낮은 에너지 소모로도 운용이 가능하고, 유지비용도 높지 않다는 장점을 가진다.
- [0048] 한편, 본 발명의 실시형태에 따라서는, 전기흡착식 탈염장치(10)는 배치 타입의 장치일 수 있다. 즉, 전기흡착식 탈염장치(10)에 충전수(510) 또는 방전수(610)가 충전된 후에 외부 유입과 유출이 차단된 상태에서 충전 단계와 방전 단계가 수행될 수 있다. 이러한 배치 타입의 전기흡착식 탈염장치(10)는 용액(충전수, 방전수)에 용존이온이 다량으로 함유된 경우에 안정적인 환경에서 충전 및 방전이 이루어질 수 있다는 것에 이점이 있다. 그

렇지만, 본 발명에 연속식의 전기흡착식 탈염장치(10)를 적용할 수 없는 것은 아니다.

- [0049] 그리고, 전기흡착식 탈염장치(10)는 충전수(510)를 수용하는 충전수 탱크(500)와, 방전수(610)를 수용하는 방전수 탱크(600)를 구비할 수 있다. 충전수 탱크(500)와 방전수 탱크(600)는 각각 전기흡착식 탈염장치(10)에 연결되며, 충전 단계에서는 충전수 탱크(500)의 유로만 개방되고, 방전 단계에서는 방전수 탱크(600)의 유로만 개방된다.
- [0050] 특히, 방전수 탱크(600)에 수용된 방전수(610)는 전기흡착식 탈염장치(10)를 순환하며, 방전수(610)는 일반적으로 소모되지 않는다. 즉, 방전수(610)는 목표 용존이온을 석출하기 위한 포화상태를 유지하며, 석출된 목표 용존이온은 충전수(510)에서 수집된 목표 용존이온이 결정화한 것으로서 방전수(610) 내의 목표 용존이온이 소모된 것이 아니다.
- [0051] 한편, 본 발명의 탈염 전기흡착식 결정 제조방법은 결정회수의 효율을 고려하여 다음과 같은 구성을 더 포함할 수 있다.
- [0052] 예를 들어, 본 발명은 충전 단계 및 방전 단계를 정해진 시간 또는 횟수 동안 반복한 이후에, 결정회수 단계를 진행할 수 있다. 이는 충분한 양의 결정이 석출된 이후에 일괄적으로 이를 수거하는 것이 장치 운용면에서 유희 시간을 줄일 수 있어 효율적이기 때문이다.
- [0053] 그리고, 충전 단계에서 전기흡착식 탈염장치(10) 안의 충전수(510)를 모두 배출한 이후에 방전수(610)를 충전하여 방전 단계를 진행할 수 있다. 이는 방전수(610)와 충전수(510)가 혼합되어 방전수(610)의 농도가 떨어지면 결정을 석출하는데 걸리는 시간이 불필요하게 늘어나기 때문이다. 여기서, 충전수(510)를 배출할 때에도 전기흡착식 탈염장치(10)는 충전상태를 유지하고 있어야 그 안에 수집된 용존이온이 누출되지 않는다.
- [0054] 마찬가지로의 이유로서, 충전 단계 및 방전 단계를 정해진 시간 또는 횟수 동안 반복한 이후에 결정회수 단계를 진행하는 경우에는, 충전 단계에서 전기흡착식 탈염장치(10) 안의 충전수(510)를 모두 배출한 이후에 방전 단계를 진행하고, 또한 방전 단계에서 전기흡착식 탈염장치(10) 안의 방전수(610)를 모두 배출한 이후에 충전 단계를 진행하는 것을 반복하는 것이 바람직할 것이다.
- [0055] 도 7은 본 발명의 일 실시형태를 구현한 시스템을 도시한 도면으로서, 목표 용존이온은 리튬 이온이고, 석출된 목표 용존이온의 결정은 탄산리튬인 실시형태를 보여준다. 폐 배터리의 니켈-코발트-망간-리튬 혼합물을 열처리한 후 용해하여 충전수(510)를 준비하고, 이 충전수(510)에 포함된 리튬 이온을 탄산리튬의 결정 형태로서 선택적으로 분리해낼 수 있다.
- [0056] 도 9는 도 7의 실시형태를 수행하여 회수한 탄산리튬의 XRD 분석결과를 도시한 그래프이다. 그래프 상의 선은 탄산리튬의 기준 데이터를 나타내며, 검은색 점은 석출된 결정의 X선 회절 분석결과를 나타낸다. 양자를 비교한 결과, 석출된 결정은 탄산리튬임이 확인되었으며, 그 순도를 분석한 결과 99.8% 이상의 순도를 나타내 충분한 상업성이 있음도 확인되었다.
- [0057] 그리고, 도 8은 본 발명의 다른 실시형태를 구현한 시스템을 도시한 도면으로서, 도 8의 실시형태는 석출된 목표 용존이온의 결정을 수산화리튬의 형태로 회수하는 예를 보여준다. 탄산리튬을 수산화리튬으로 전환하기 위해 수산화바륨을 적용한 후 수산화리튬을 함유한 충전수(510)를 제조하였다. 방전수(610)도 수산화리튬을 함유하고 있는데, 석출을 쉽게 하기 위해서는 수산화리튬의 용해도를 낮추는 것이 바람직하므로, 방전수(610)에 약 50%(v/v) 정도의 에탄올을 혼합할 수도 있다.
- [0059] 이상 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시 예들을 설명하였지만, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명이 그 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시 예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

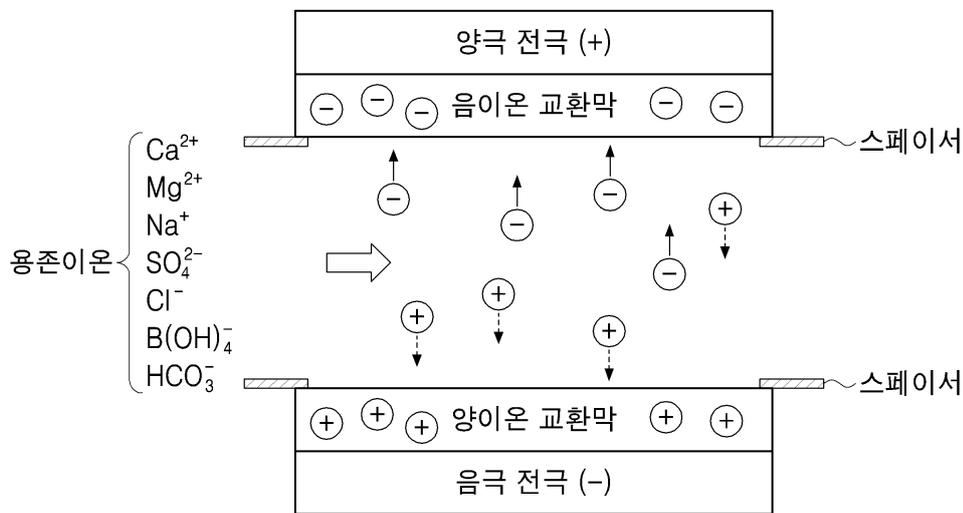
부호의 설명

- [0060] 10: 전기흡착식 탈염장치
- 100: 양극 전극
- 110: 음이온 교환막
- 200: 음극 전극

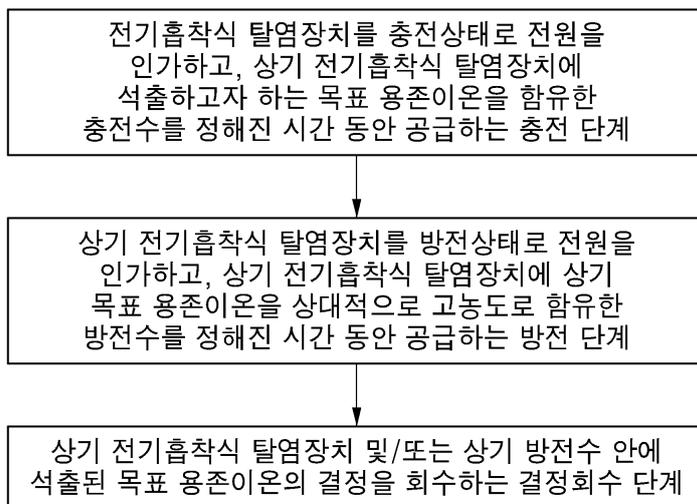
- 210: 양이온 교환막
- 300: 스페이서
- 400: 전원
- 500: 충전수 탱크
- 510: 충전수
- 600: 방전수 탱크
- 610: 방전수

도면

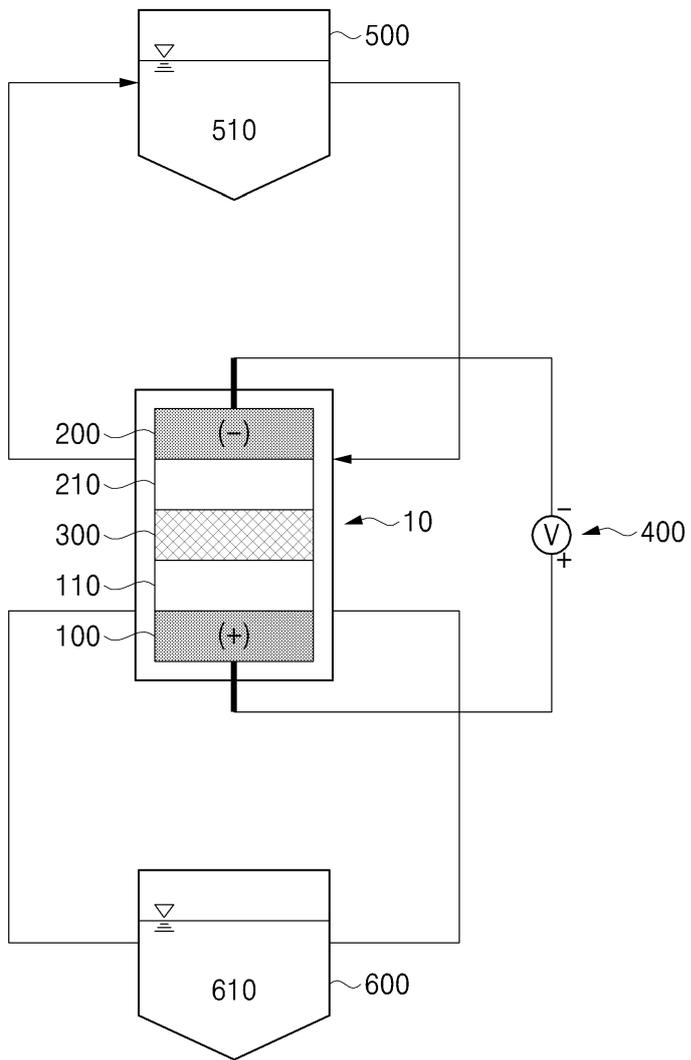
도면1



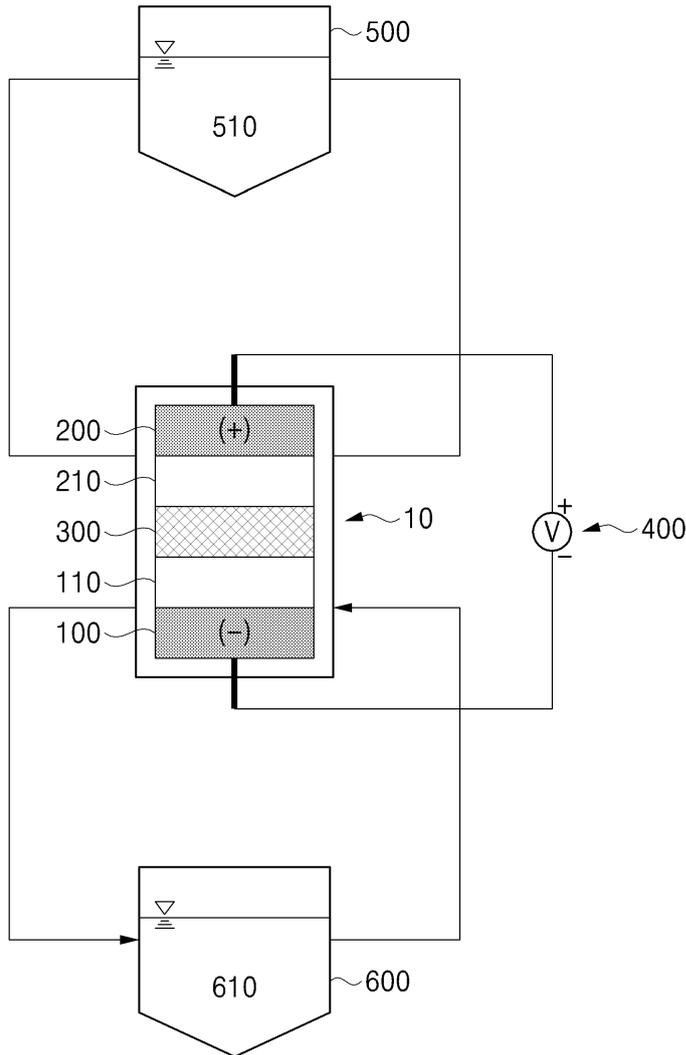
도면2



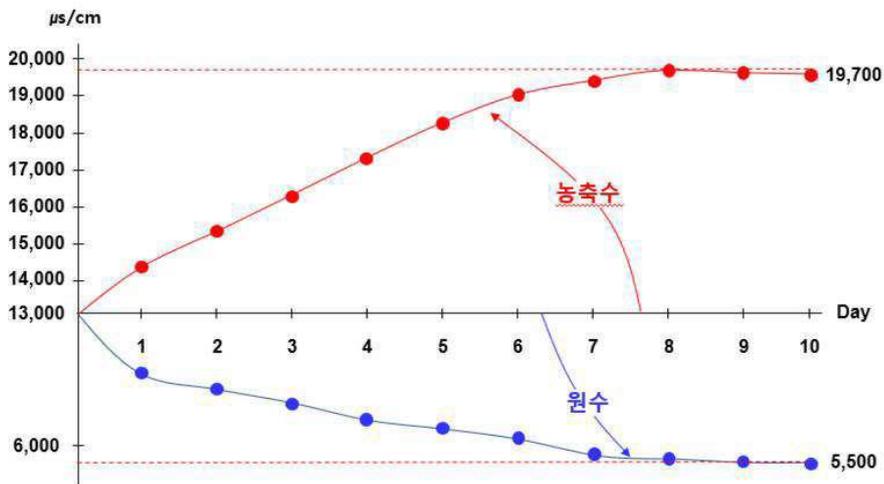
도면3



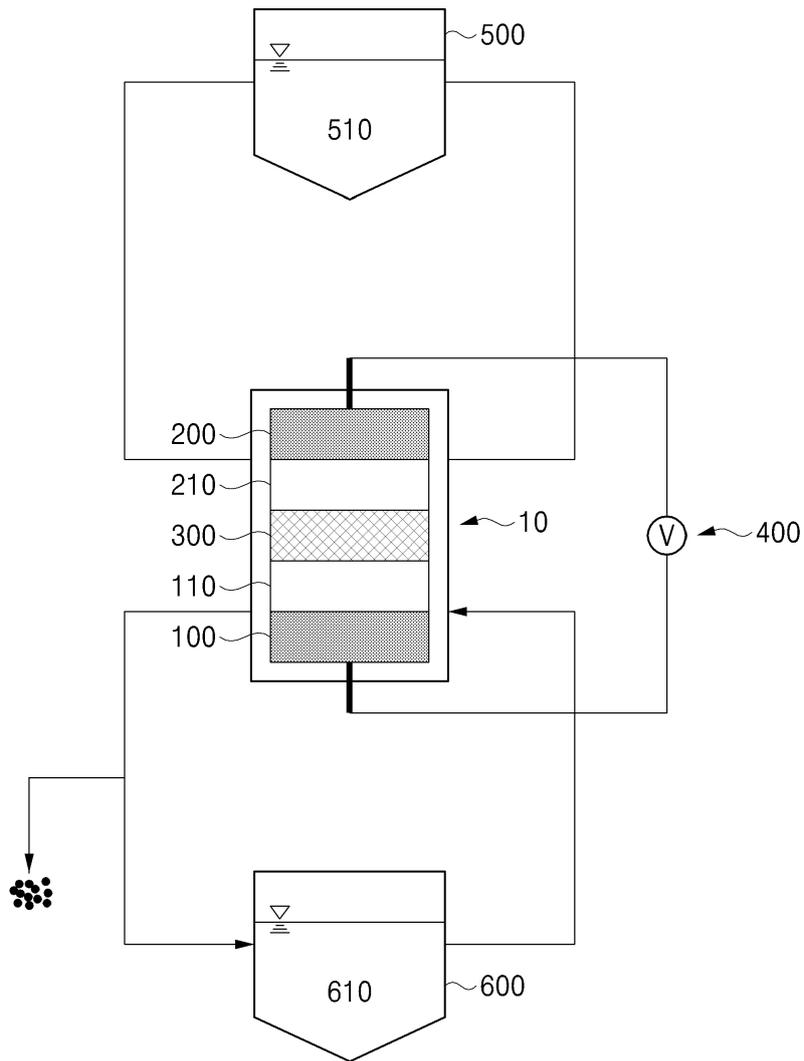
도면4



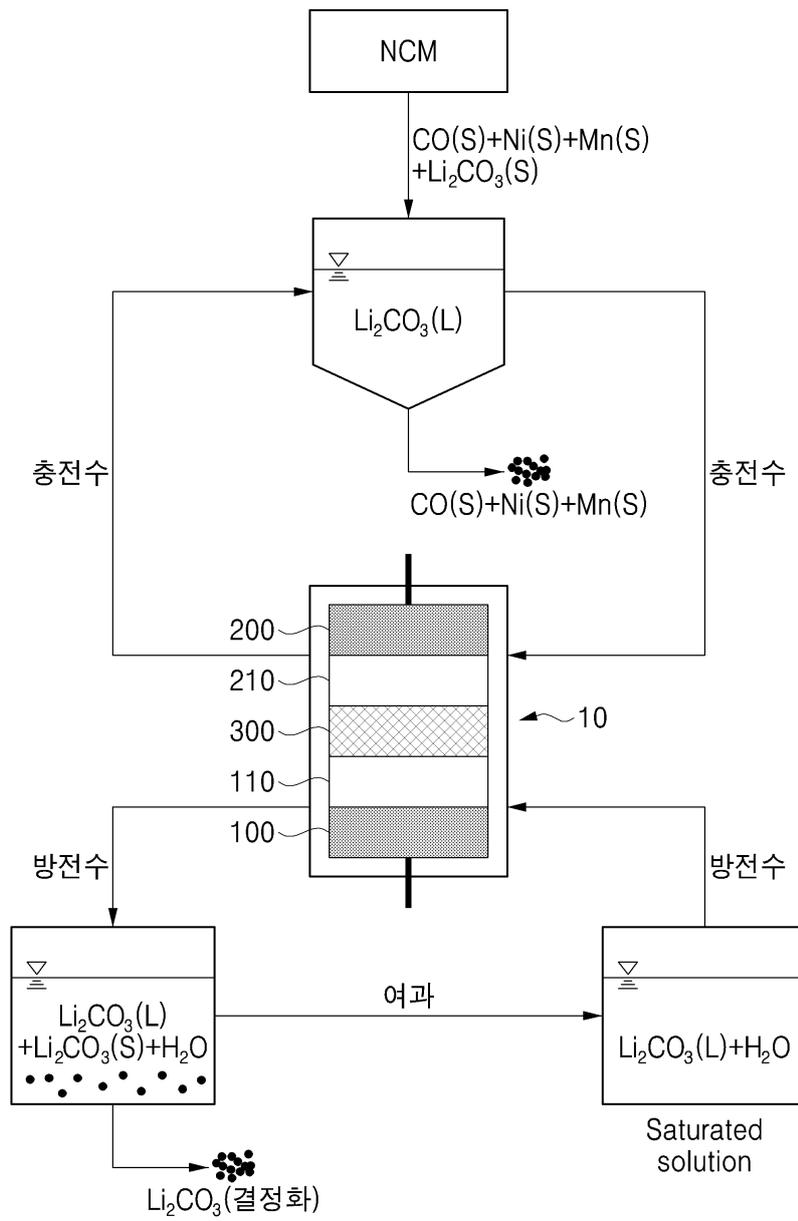
도면5



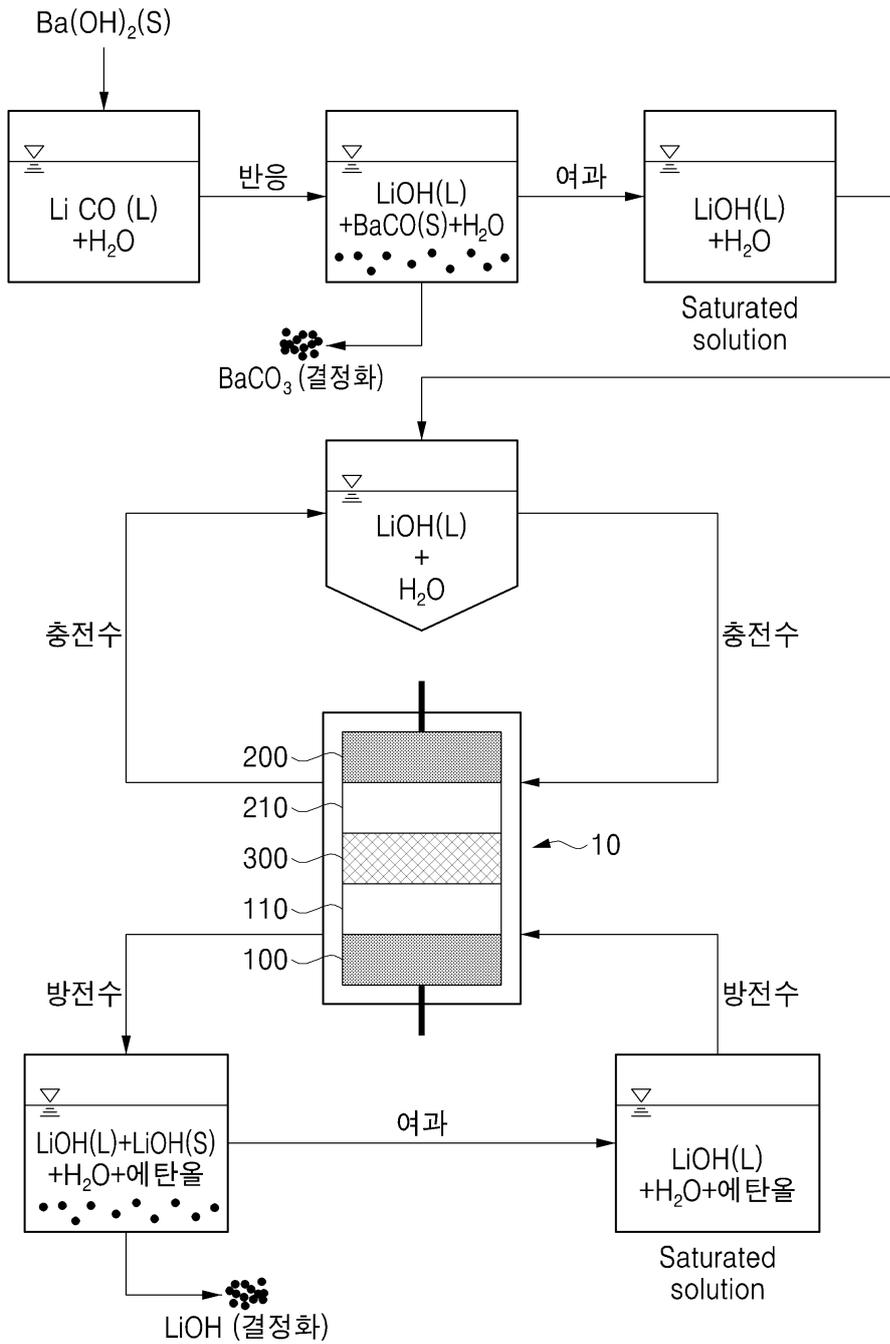
도면6



도면7



도면8



도면9

