



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년03월03일
(11) 등록번호 10-1711854
(24) 등록일자 2017년02월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
CO1D 15/00 (2006.01) CO1D 15/02 (2006.01)
CO1D 15/08 (2006.01)
(52) CPC특허분류
CO1D 15/00 (2013.01)
CO1D 15/02 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-0066922
(22) 출원일자 2015년05월13일
심사청구일자 2015년06월10일
(65) 공개번호 10-2016-0133860
(43) 공개일자 2016년11월23일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020120063069 A*
JP2009270189 A
JP2012171827 A*
KR1020130078176 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
재단법인 포항산업과학연구원
경북 포항시 남구 청암로 67 (효자동)
(72) 발명자
박성국
경북 포항시 남구 효자로77번길 22 (대잠동)
박광석
경북 포항시 남구 지곡로 319, 314동 403호 (지곡동, 그린빌라)
(74) 대리인
유미특허법인

전체 청구항 수 : 총 21 항

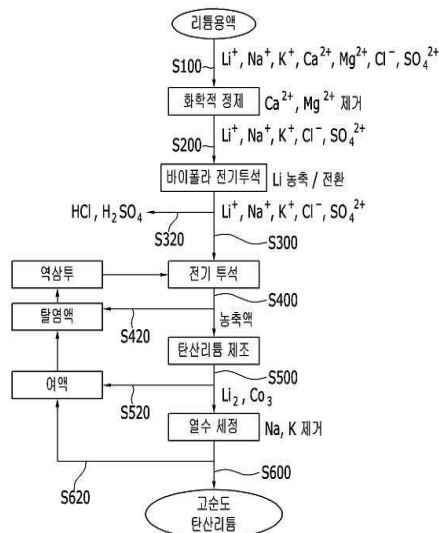
심사관 : 이수재

(54) 발명의 명칭 수산화리튬 및 탄산리튬의 제조 방법

(57) 요약

수산화리튬, 및 탄산리튬의 제조 방법에 관한 것으로, 2가 이온 불순물이 제거된 리튬 함유 용액을 바이폴라 전기 투석하여 상기 리튬 함유 용액 내 리튬을 농축함과 동시에 수산화리튬으로 전환시킨 뒤, 상기 수산화리튬을 탄산화하여 탄산리튬으로 수득하는 일련의 공정 중, 상기 수산화리튬, 및 상기 탄산리튬이 제조될 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C01D 15/08 (2013.01)

(72) 발명자

이상길

경북 포항시 남구 지곡로 294, 210동 702호 (지곡동, 그린아파트)

정우철

경북 포항시 남구 연일읍 유강길9번길 62, 102동 604호 (대림아파트)

김기영

경북 포항시 남구 지곡로 155, 8동 1202호(지곡동, 교수아파트)

이현우

경북 포항시 남구 연일읍 유강길 28, 102동 907호 (청구아파트)

명세서

청구범위

청구항 1

리튬 함유 용액을 화학적으로 정제하여, 2 가 이온 불순물을 제거하는 단계; 및

상기 2가 이온 불순물이 제거된 리튬 함유 용액을 바이폴라 전기 투석하여, 상기 리튬 함유 용액 내 리튬을 농축함과 동시에 수산화리튬으로 전환시키는 단계;를 포함하되,

상기 2가 이온 불순물이 제거된 리튬 함유 용액을 바이폴라 전기 투석하여, 상기 리튬 함유 용액 내 리튬을 농축함과 동시에 수산화리튬으로 전환시키는 단계;는,

양극이 포함된 양극셀, 제1 바이폴라막, 음이온 선택형 투석막, 양이온 선택형 투석막, 제2 바이폴라막, 음극이 포함된 음극셀이 순서대로 배치되고, 상기 양극셀의 외부에는 산성 용액 실(tank)이 위치하고, 상기 음극셀의 외부에는 염기성 용액 실(tank)이 위치하고, 산성 용액 실(tank)을 통해 상기 제1 바이폴라막 및 상기 음이온 선택형 투석막 사이에 위치하는 용액이 순환되며, 상기 염기성 용액 실(tank)을 통해 상기 제2 바이폴라막 및 상기 양이온 선택형 투석막 사이에 위치하는 용액이 순환되는 바이폴라 전기 투석 장치에,

순수 및 상기 2가 이온 불순물이 제거된 리튬 함유 용액을 1:1 내지 1:5의 중량비(순수: 2가 이온 불순물이 제거된 리튬 함유 용액)로 투입하고, 바이폴라 전기 투석하여 산성 용액 및 염기성 용액을 각각 형성하는 것이고,

상기 형성된 염기성 용액은 수산화리튬을 포함하는 용액이며, 리튬의 농도가 5 g/L 이상인,

수산화리튬의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 2가 이온 불순물이 제거된 리튬 함유 용액을 바이폴라 전기 투석하여, 상기 리튬 함유 용액 내 리튬을 농축함과 동시에 수산화리튬으로 전환시키는 단계;는,

상기 바이폴라 전기 투석 장치 내, 상기 음이온 선택형 투석막 및 상기 양이온 선택형 투석막 사이에 상기 2가 이온 불순물이 제거된 리튬 함유 용액을 투입하고, 상기 제1 바이폴라막 및 상기 음이온 선택형 투석막 사이, 및 상기 제2 바이폴라막 및 상기 양이온 선택형 투석막 사이에는 상기 순수를 각각 투입하는 단계; 그리고, 상기 2가 이온 불순물이 제거된 리튬 함유 용액 및 상기 순수가 투입되는 바이폴라 전기 투석 장치에 전류를 인가하여, 상기 제1 바이폴라막 및 상기 음이온 선택형 투석막 사이에서 산성 용액을 형성하고, 상기 양이온 선택형 투석막 및 상기 제2 바이폴라막 사이에 상기 수산화리튬을 포함하는 염기성 용액을 형성하는 단계;를 포함하는 것인,

수산화리튬의 제조 방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 2가 이온 불순물이 제거된 리튬 함유 용액 및 상기 순수가 투입되는 바이폴라 전기 투석 장치에 전류를 인가하여, 상기 제1 바이폴라막 및 상기 음이온 선택형 투석막 사이에서 산성 용액을 형성하고, 상기 양이온 선택형 투석막 및 상기 제2 바이폴라막 사이에 상기 수산화리튬을 포함하는 염기성 용액을 형성하는 단계;는,

상기 순수가 상기 제1 바이폴라막 및 상기 제2 바이폴라막의 각 표면에서 가수분해되어, 수소 이온 및 수산화 이온을 발생시키는 단계;

상기 2가 이온 불순물이 제거된 리튬 함유 용액 내 리튬 이온이 상기 양이온 선택형 투석막을 투과하여 상기 음

극 방향으로 이동하는 단계; 및

상기 제2 바이폴라막의 표면에서 발생된 수산화 이온 및 상기 이동된 리튬 이온이 상기 양이온 선택형 투석막 및 상기 제2 바이폴라막 사이에서 농축되어, 상기 수산화리튬을 포함하는 염기성 용액을 형성하는 단계;

상기 2가 이온 불순물이 제거된 리튬 함유 용액 내 음이온이 상기 음이온 선택형 투석막을 통과하여 상기 양극 방향으로 이동하는 단계; 및

상기 제1 바이폴라막의 표면에서 발생된 수소 이온 및 이동된 음이온이 상기 제1 바이폴라막 및 상기 음이온 선택형 투석막 사이에서 농축되어, 상기 산성 용액을 형성하는 단계;를 포함하는 것인,

수산화리튬의 제조 방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 2가 이온 불순물이 제거된 리튬 함유 용액을 바이폴라 전기 투석하여, 상기 리튬 함유 용액 내 리튬을 농축함과 동시에 수산화리튬으로 전환시키는 단계; 이후에,

상기 수산화리튬을 포함하는 용액을 농축하여, 결정화하는 단계; 및

상기 결정화된 수산화리튬을 건조하여, 분말 형태의 수산화리튬을 수득하는 단계;를 더 포함하는,

수산화리튬의 제조 방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 2가 이온 불순물이 제거된 리튬 함유 용액을 바이폴라 전기 투석하여, 상기 리튬 함유 용액 내 리튬을 농축함과 동시에 수산화리튬으로 전환시키는 단계; 이후에,

상기 수산화리튬을 포함하는 용액을 전기 투석하여, 상기 수산화리튬을 포함하는 용액 내 리튬을 농축하는 단계;를 더 포함하는 것인,

수산화리튬의 제조 방법.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 수산화리튬을 포함하는 용액을 전기 투석하여, 상기 수산화리튬을 포함하는 용액 내 리튬을 농축하는 단계;에서,

상기 전기 투석 후 남은 여액은,

역삼투법으로 농축되어 상기 전기 투석에 재사용되는 것인,

수산화리튬의 제조 방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

리튬 함유 용액을 화학적으로 정제하여, 2 가 이온 불순물을 제거하는 단계;는,

상기 리튬 함유 용액에 소석회를 투입하는 1차 화학적 정제 단계; 및

상기 1차 화학적 정제된 리튬 함유 용액에 가성소다, 탄산나트륨, 또는 황산나트륨을 투입하는 2차 화학적 정제 단계;를 포함하는 것인,
수산화리튬의 제조 방법.

청구항 8

제1항에 있어서,
리튬 함유 용액을 화학적으로 정제하여, 2 가 이온 불순물을 제거하는 단계;에서,
상기 제거되는 2가 이온 불순물은,
마그네슘 이온, 황산 이온, 및 칼슘 이온을 포함하는 군에서 선택되는 적어도 하나 이상인,
수산화리튬의 제조 방법.

청구항 9

제1항에 있어서,
상기 리튬 함유 용액은,
해양 용존 리튬 추출 용액, 폐 리튬 전지 재활용 공정 용액, 리튬 광석 침출 용액, 염수(brine) 및 이들의 조합을 포함하는 군에서 선택된 것인,
수산화리튬의 제조 방법.

청구항 10

리튬 함유 용액을 화학적으로 정제하여, 2 가 이온 불순물을 제거하는 단계;
상기 2가 이온 불순물이 제거된 리튬 함유 용액을 바이폴라 전기 투석하여, 상기 리튬 함유 용액 내 리튬을 농축함과 동시에 수산화리튬으로 전환시키는 단계; 및
상기 수산화리튬을 포함하는 용액을 탄산화하여, 탄산리튬을 석출시키는 단계;를 포함하되,
상기 2가 이온 불순물이 제거된 리튬 함유 용액을 바이폴라 전기 투석하여, 상기 리튬 함유 용액 내 리튬을 농축함과 동시에 수산화리튬으로 전환시키는 단계;는,
양극이 포함된 양극셀, 제1 바이폴라막, 음이온 선택형 투석막, 양이온 선택형 투석막, 제2 바이폴라막, 음극이 포함된 음극셀이 순서대로 배치되고, 상기 양극셀의 외부에는 산성 용액 실(tank)이 위치하고, 상기 음극셀의 외부에는 염기성 용액 실(tank)이 위치하고, 산성 용액 실(tank)을 통해 상기 제1 바이폴라막 및 상기 음이온 선택형 투석막 사이에 위치하는 용액이 순환되며, 상기 염기성 용액 실(tank)을 통해 상기 제2 바이폴라막 및 상기 양이온 선택형 투석막 사이에 위치하는 용액이 순환되는 바이폴라 전기 투석 장치에,
순수 및 상기 2가 이온 불순물이 제거된 리튬 함유 용액을 1:1 내지 1:5의 중량비(순수: 2가 이온 불순물이 제거된 리튬 함유 용액)로 투입하고, 바이폴라 전기 투석하여 산성 용액 및 염기성 용액을 각각 형성하는 것이고,
상기 형성된 염기성 용액은 수산화리튬을 포함하는 용액이며, 리튬의 농도가 5 g/L 이상인,
탄산리튬의 제조 방법.

청구항 11

제10항에 있어서,
상기 2가 이온 불순물이 제거된 리튬 함유 용액을 바이폴라 전기 투석하여, 상기 리튬 함유 용액 내 리튬을 농

축합과 동시에 수산화리튬으로 전환시키는 단계;는,

상기 바이폴라 전기 투석 장치 내, 상기 음이온 선택형 투석막 및 상기 양이온 선택형 투석막 사이에 상기 2가 이온 불순물이 제거된 리튬 함유 용액을 투입하고, 상기 제1 바이폴라막 및 상기 음이온 선택형 투석막 사이, 및 상기 양이온 선택형 투석막 및 상기 제2 바이폴라막 사이에는 상기 순수를 각각 투입하는 단계; 그리고, 상기 2가 이온 불순물이 제거된 리튬 함유 용액 및 상기 순수가 투입되는 바이폴라 전기 투석 장치에 전류를 인가하여, 상기 제1 바이폴라막 및 상기 음이온 선택형 투석막 사이에서 산성 용액을 형성하고, 상기 양이온 선택형 투석막 및 상기 제2 바이폴라막 사이에 상기 수산화리튬을 포함하는 염기성 용액을 형성하는 단계;를 포함하고, 탄산리튬의 제조 방법.

청구항 12

제10항에 있어서,

상기 2가 이온 불순물이 제거된 리튬 함유 용액 및 상기 순수가 투입되는 바이폴라 전기 투석 장치에 전류를 인가하여, 상기 제1 바이폴라막 및 상기 음이온 선택형 투석막 사이에서 산성 용액을 형성하고, 상기 양이온 선택형 투석막 및 상기 제2 바이폴라막 사이에 상기 수산화리튬을 포함하는 염기성 용액을 형성하는 단계;는,

상기 순수가 상기 제1 바이폴라막 및 상기 제2 바이폴라막의 각 표면에서 가수분해되어, 수소 이온 및 수산화 이온을 발생시키는 단계;

상기 2가 이온 불순물이 제거된 리튬 함유 용액 내 리튬 이온이 상기 양이온 선택형 투석막을 투과하여 상기 음극 방향으로 이동하는 단계; 및

상기 제2 바이폴라막의 표면에서 발생된 수산화 이온 및 상기 이동된 리튬 이온이 상기 양이온 선택형 투석막 및 상기 제2 바이폴라막 사이에서 농축되어, 상기 수산화리튬을 포함하는 염기성 용액을 형성하는 단계;

상기 2가 이온 불순물이 제거된 리튬 함유 용액 내 음이온이 상기 음이온 선택형 투석막을 투과하여 상기 양극 방향으로 이동하는 단계; 및

상기 제1 바이폴라막의 표면에서 발생된 수소 이온 및 이동된 음이온이 상기 제1 바이폴라막 및 상기 음이온 선택형 투석막 사이에서 농축되어, 상기 산성 용액을 형성하는 단계;를 포함하는 것인,

탄산리튬의 제조 방법.

청구항 13

제10항에 있어서,

상기 2가 이온 불순물이 제거된 리튬 함유 용액을 바이폴라 전기 투석하여, 상기 리튬 함유 용액 내 리튬을 농축함과 동시에 수산화리튬으로 전환시키는 단계; 이후에,

상기 수산화리튬을 포함하는 용액을 전기 투석하여, 상기 수산화리튬을 포함하는 용액 내 리튬을 농축하는 단계;를 더 포함하는 것인,

탄산리튬의 제조 방법.

청구항 14

제10항에 있어서,

상기 수산화리튬을 포함하는 용액을 전기 투석하여, 상기 수산화리튬을 포함하는 용액 내 리튬을 농축하는 단계;에서,

상기 전기 투석 후 남은 여액은,

역삼투법으로 농축되어 상기 전기 투석에 재사용되는 것인,

탄산리튬의 제조 방법.

청구항 15

제10항에 있어서,
상기 수산화리튬을 포함하는 용액을 탄산화하여, 탄산리튬을 석출시키는 단계;는,
상기 수산화리튬을 포함하는 용액에 탄산나트륨 또는 이산화탄소를 투입하여 수행되는 것인,
탄산리튬의 제조 방법.

청구항 16

제10항에 있어서,
상기 수산화리튬을 포함하는 용액을 탄산화하여, 탄산리튬을 석출시키는 단계; 이후에,
상기 석출된 탄산리튬에 포함된 1가 이온 불순물을 제거하는 단계;를 더 포함하는 것인,
탄산리튬의 제조 방법.

청구항 17

제16항에 있어서,
상기 석출된 탄산리튬에 포함된 1가 이온 불순물을 제거하는 단계;는,
용해도차를 이용하여 열수 세정하는 것인,
탄산리튬의 제조 방법.

청구항 18

제17항에 있어서,
상기 석출된 탄산리튬을 열수 세정하여, 1가 이온 불순물이 제거된 탄산리튬을 수득하는 단계;에서,
상기 열수 세정 후 남은 여액은,
상기 탄산화에 재사용되는 것인,
탄산리튬의 제조 방법.

청구항 19

제10항에 있어서,
리튬 함유 용액을 화학적으로 정제하여, 2 가 이온 불순물을 제거하는 단계;는,
상기 리튬 함유 용액에 소석회를 투입하는 1차 화학적 정제 단계; 및
상기 1차 화학적 정제된 리튬 함유 용액에 가성소다, 탄산나트륨, 또는 황산나트륨을 투입하는 2차 화학적 정제 단계;를 포함하는 것인,
탄산리튬의 제조 방법.

청구항 20

제10항에 있어서,
 리튬 함유 용액을 화학적으로 정제하여, 2 가 이온 불순물을 제거하는 단계;에서,
 상기 제거되는 2가 이온 불순물은,
 마그네슘 이온, 황산 이온, 및 칼슘 이온을 포함하는 군에서 선택되는 적어도 하나 이상인,
 탄산리튬의 제조 방법.

청구항 21

제10항에 있어서,
 상기 리튬 함유 용액은,
 해양 용존 리튬 추출 용액, 폐 리튬 전지 재활용 공정 용액, 리튬 광석 침출 용액, 염수(brine) 및 이들의 조합
 을 포함하는 군에서 선택된 것인,
 탄산리튬의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 수산화리튬 및 탄산리튬의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 상업적인 관점에서 볼 때, 일정 농도 이상의 순도를 가지는 탄산리튬을 경제적으로 제조하기 위해서는, 리튬 함유 용액 내에 존재하는 불순물들은 제거하되, 리튬의 농도는 탄산화에 적절한 정도로 농축할 필요가 있다.
- [0003] 그러나, 전체 비용 중에서 위와 같은 불순물 제거 비용 및 리튬의 농축 비용이 대부분을 차지하고 있어 문제되며, 이를 해소하기 위한 연구들이 이어지고 있다.
- [0004] 구체적으로, 태양열을 이용하여 자연 상태의 염수를 증발시켜 불순물을 제거하며 리튬을 농축하는 기술이 제안된 바 있다. 그러나, 자연 증발에 의존하는 경우 1년 이상의 긴 시간이 소요되므로, 이러한 시간적 문제를 해결하기 위하여 광대한 증발 설비(예를 들면, 증발용 인공 연못 등)가 필요하게 되며, 이 경우 고가의 설비 투자비, 운전비, 관리 유지비 등이 추가로 발생된다.
- [0005] 이러한 자연 증발법을 대체하기 위해, 염수로부터 인산리튬을 생성시킨 뒤 화학적 방법으로 용해시켜 탄산리튬을 제조하는 방법이 제시된 바 있다. 그러나, 상기 인산리튬은 용해도가 극히 낮은 물질로 알려져 있으므로, 이를 화학적 방법으로 용해시키는 것은 매우 어려울 뿐만 아니라, 화학적 방법으로 용해된 용액 내 리튬 농도가 낮을 수 밖에 없기 때문에 결국 증발에 의한 농축 공정이 필연적으로 요구된다.
- [0006] 따라서, 일정 농도 이상의 순도를 가지는 탄산리튬을 경제적으로 제조하기 위하여, 증발에 의한 농축 공정을 회피할 수 있는 기술이 요구되나, 아직까지 효과적인 대안이 제시되지 못한 실정이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명자들은, 증발법 이외의 방법을 사용하여 상기 탄산리튬을 경제적으로 제조할 수 있는 효과적인 대안을

제시하는 바이다.

- [0008] 구체적으로, 본 발명의 일 구현예에서는, 2가 이온 불순물이 제거된 리튬 함유 용액을 바이폴라 전기 투석하여 상기 리튬 함유 용액 내 리튬을 농축함과 동시에 수산화리튬으로 전환시키는, 수산화리튬의 제조 방법을 제공할 수 있다.
- [0009] 본 발명의 다른 일 구현예에서는, 상기 제조된 수산화리튬을 탄산화하여 탄산리튬으로 수득하는, 탄산리튬의 제조 방법을 제공할 수 있다.

과제의 해결 수단

- [0010] 본 발명의 일 구현예에서는, 리튬 함유 용액을 화학적으로 정제하여, 2가 이온 불순물을 제거하는 단계; 및 상기 2가 이온 불순물이 제거된 리튬 함유 용액을 바이폴라 전기 투석하여, 상기 리튬 함유 용액 내 리튬을 농축함과 동시에 수산화리튬으로 전환시키는 단계;를 포함하고, 상기 바이폴라 전기 투석은, 양극이 포함된 양극셀, 제1 바이폴라막, 음이온 선택형 투석막, 양이온 선택형 투석막, 제2 바이폴라막, 음극이 포함된 음극셀이 순서대로 배치되고, 상기 양극셀의 외부에는 산성 용액 실(tank)이 위치하고, 상기 음극셀의 외부에는 염기성 용액 실(tank)이 위치하고, 산성 용액 실(tank)을 통해 상기 제1 바이폴라막 및 상기 음이온 선택형 투석막 사이에 위치하는 용액이 순환되며, 상기 염기성 용액 실(tank)을 통해 상기 제2 바이폴라막 및 상기 양이온 선택형 투석막 사이에 위치하는 용액이 순환되는 바이폴라 전기 투석 장치를 이용하여 수행되고, 상기 2가 이온 불순물이 제거된 리튬 함유 용액을 바이폴라 전기 투석하여, 상기 리튬 함유 용액 내 리튬을 농축함과 동시에 수산화리튬으로 전환시키는 단계;는, 상기 바이폴라 전기 투석 장치 내, 상기 음이온 선택형 투석막 및 상기 양이온 선택형 투석막 사이에 상기 2가 이온 불순물이 제거된 리튬 함유 용액을 투입하고, 상기 제1 바이폴라막 및 상기 음이온 선택형 투석막 사이, 및 상기 제2 바이폴라막 및 상기 양이온 선택형 투석막 사이에는 순수를 각각 투입하는 단계; 그리고, 상기 2가 이온 불순물이 제거된 리튬 함유 용액 및 상기 순수가 투입되는 바이폴라 전기 투석 장치에 전류를 인가하여, 상기 제1 바이폴라막 및 상기 음이온 선택형 투석막 사이에서 산성 용액을 형성하고, 상기 양이온 선택형 투석막 및 상기 제2 바이폴라막 사이에 상기 수산화리튬을 포함하는 염기성 용액을 형성하는 단계;를 포함하고, 상기 2가 이온 불순물이 제거된 리튬 함유 용액의 투입량에 대한 상기 순수의 투입량의 중량비(순수: 2가 이온 불순물이 제거된 리튬 함유 용액)는, 1:1 내지 1:5인, 수산화리튬의 제조 방법을 제공한다.
- [0011] 구체적으로, 상기 2가 이온 불순물이 제거된 리튬 함유 용액 및 상기 순수가 투입되는 바이폴라 전기 투석 장치에 전류를 인가하여, 상기 제1 바이폴라막 및 상기 음이온 선택형 투석막 사이에서 산성 용액을 형성하고, 상기 양이온 선택형 투석막 및 상기 제2 바이폴라막 사이에 상기 수산화리튬을 포함하는 염기성 용액을 형성하는 단계;는, 상기 순수가 상기 제1 바이폴라막 및 상기 제2 바이폴라막의 각 표면에서 가수분해되어, 수소 이온 및 수산화 이온을 발생시키는 단계; 상기 2가 이온 불순물이 제거된 리튬 함유 용액 내 리튬 이온이 상기 양이온 선택형 투석막을 투과하여 상기 음극 방향으로 이동하는 단계; 및 상기 제2 바이폴라막의 표면에서 발생된 수산화 이온 및 상기 이동된 리튬 이온이 상기 양이온 선택형 투석막 및 상기 제2 바이폴라막 사이에서 농축되어, 상기 수산화리튬을 포함하는 염기성 용액을 형성하는 단계; 상기 2가 이온 불순물이 제거된 리튬 함유 용액 내 음이온이 상기 음이온 선택형 투석막을 투과하여 상기 양극 방향으로 이동하는 단계; 및 상기 제1 바이폴라막의 표면에서 발생된 수소 이온 및 이동된 음이온이 상기 제1 바이폴라막 및 상기 음이온 선택형 투석막 사이에서 농축되어, 상기 산성 용액을 형성하는 단계;를 포함하는 것일 수 있다.
- [0012] 이때, 상기 수산화리튬을 포함하는 용액 내 리튬의 농도는, 5 g/L 이상일 수 있다.
- [0013] 한편, 상기 2가 이온 불순물이 제거된 리튬 함유 용액을 바이폴라 전기 투석하여, 상기 리튬 함유 용액 내 리튬을 농축함과 동시에 수산화리튬으로 전환시키는 단계; 이후에, 상기 수산화리튬을 포함하는 용액을 농축하여, 결정화하는 단계; 및 상기 결정화된 수산화리튬을 건조하여, 분말 형태의 수산화리튬을 수득하는 단계;를 더 포함할 수 있다.

- [0014] 이와 독립적으로, 상기 2가 이온 불순물이 제거된 리튬 함유 용액을 바이폴라 전기 투석하여, 상기 리튬 함유 용액 내 리튬을 농축함과 동시에 수산화리튬으로 전환시키는 단계; 이후에, 상기 수산화리튬을 포함하는 용액을 전기 투석하여, 상기 수산화리튬을 포함하는 용액 내 리튬을 농축하는 단계;를 더 포함할 수 있다.
- [0015] 상기 수산화리튬을 포함하는 용액을 전기 투석하여, 상기 수산화리튬을 포함하는 용액 내 리튬을 농축하는 단계;에서, 상기 전기 투석 후 남은 여액은, 역삼투법으로 농축되어 상기 전기 투석에 재사용될 수 있다.
- [0016] 한편, 상기 리튬 함유 용액을 화학적으로 정제하여, 2 가 이온 불순물을 제거하는 단계;는, 상기 리튬 함유 용액에 소석회를 투입하는 1차 화학적 정제 단계; 및 상기 1차 화학적 정제된 리튬 함유 용액에 가성소다, 탄산나트륨, 또는 황산나트륨을 투입하는 2차 화학적 정제 단계;를 포함할 수 있다.
- [0017] 상기 제거되는 2가 이온 불순물은, 마그네슘 이온, 황산 이온, 및 칼슘 이온을 포함하는 군에서 선택되는 적어도 하나 이상일 수 있다.
- [0018] 이때, 상기 리튬 함유 용액은, 해양 용존 리튬 추출 용액, 폐 리튬 전지 재활용 공정 용액, 리튬 광석 침출 용액, 염수(brine) 및 이들의 조합을 포함하는 군에서 선택된 것일 수 있다.
- [0019] 본 발명의 다른 일 구현예에서는, 리튬 함유 용액을 화학적으로 정제하여, 2 가 이온 불순물을 제거하는 단계; 상기 2가 이온 불순물이 제거된 리튬 함유 용액을 바이폴라 전기 투석하여, 상기 리튬 함유 용액 내 리튬을 농축함과 동시에 수산화리튬으로 전환시키는 단계; 및 상기 수산화리튬을 포함하는 용액을 탄산화하여, 탄산리튬을 석출시키는 단계;를 포함하고, 상기 바이폴라 전기 투석은, 양극이 포함된 양극셀, 제1 바이폴라막, 음이온 선택형 투석막, 양이온 선택형 투석막, 제2 바이폴라막, 음극이 포함된 음극셀이 순서대로 배치되고, 상기 양극셀의 외부에는 산성 용액 실(tank)이 위치하고, 상기 음극셀의 외부에는 염기성 용액 실(tank)이 위치하고, 산성 용액 실(tank)을 통해 상기 제1 바이폴라막 및 상기 음이온 선택형 투석막 사이에 위치하는 용액이 순환되며, 상기 염기성 용액 실(tank)을 통해 상기 제2 바이폴라막 및 상기 양이온 선택형 투석막 사이에 위치하는 용액이 순환되는, 바이폴라 전기 투석 장치를 이용하여 수행되고, 상기 2가 이온 불순물이 제거된 리튬 함유 용액을 바이폴라 전기 투석하여, 상기 리튬 함유 용액 내 리튬을 농축함과 동시에 수산화리튬으로 전환시키는 단계;는, 상기 바이폴라 전기 투석 장치 내, 상기 음이온 선택형 투석막 및 상기 양이온 선택형 투석막 사이에 상기 2가 이온 불순물이 제거된 리튬 함유 용액을 투입하고, 상기 제1 바이폴라막 및 상기 음이온 선택형 투석막 사이, 및 상기 제2 바이폴라막 및 상기 양이온 선택형 투석막 사이에는 순수를 각각 투입하는 단계; 그리고, 상기 2가 이온 불순물이 제거된 리튬 함유 용액 및 상기 순수가 투입되는 바이폴라 전기 투석 장치에 전류를 인가하여, 상기 제1 바이폴라막 및 상기 음이온 선택형 투석막 사이에서 산성 용액을 형성하고, 상기 양이온 선택형 투석막 및 상기 제2 바이폴라막 사이에 상기 수산화리튬을 포함하는 염기성 용액을 형성하는 단계;를 포함하고, 상기 2가 이온 불순물이 제거된 리튬 함유 용액의 투입량에 대한 상기 순수의 투입량의 중량비(순수: 2가 이온 불순물이 제거된 리튬 함유 용액)는, 1:1 내지 1:5인, 탄산리튬의 제조 방법을 제공한다.
- [0020] 구체적으로, 상기 2가 이온 불순물이 제거된 리튬 함유 용액 및 상기 순수가 투입되는 바이폴라 전기 투석 장치에 전류를 인가하여, 상기 제1 바이폴라막 및 상기 음이온 선택형 투석막 사이에서 산성 용액을 형성하고, 상기 양이온 선택형 투석막 및 상기 제2 바이폴라막 사이에 상기 수산화리튬을 포함하는 염기성 용액을 형성하는 단계;는, 상기 순수가 상기 제1 바이폴라막 및 상기 제2 바이폴라막의 각 표면에서 가수분해되어, 수소 이온 및 수산화 이온을 발생시키는 단계; 상기 2가 이온 불순물이 제거된 리튬 함유 용액 내 리튬 이온이 상기 양이온 선택형 투석막을 통과하여 상기 음극 방향으로 이동하는 단계; 및 상기 제2 바이폴라막의 표면에서 발생된 수산화 이온 및 상기 이동된 리튬 이온이 상기 양이온 선택형 투석막 및 상기 제2 바이폴라막 사이에서 농축되어, 상기 수산화리튬을 포함하는 염기성 용액을 형성하는 단계; 상기 2가 이온 불순물이 제거된 리튬 함유 용액 내 음이온이 상기 음이온 선택형 투석막을 통과하여 상기 양극 방향으로 이동하는 단계; 및 상기 제1 바이폴라막의 표면에서 발생된 수소 이온 및 이동된 음이온이 상기 제1 바이폴라막 및 상기 음이온 선택형 투석막 사이에서 농축되어, 상기 산성 용액을 형성하는 단계;를 포함하는 것일 수 있다.
- [0021] 이때, 상기 수산화리튬을 포함하는 용액 내 리튬의 농도는, 5 g/L 이상일 수 있다.
- [0022] 한편, 상기 2가 이온 불순물이 제거된 리튬 함유 용액을 바이폴라 전기 투석하여, 상기 리튬 함유 용액 내 리튬

을 농축함과 동시에 수산화리튬으로 전환시키는 단계; 이후에, 상기 수산화리튬을 포함하는 용액 내 1가 이온 불순물을 제거하는 단계;를 더 포함할 수 있다.

[0023] 이와 관련하여, 상기 수산화리튬을 포함하는 용액 내 1가 이온 불순물을 제거하는 단계;는, 용해도차를 이용하여 수행되는 것일 수 있다.

[0024] 한편, 상기 2가 이온 불순물이 제거된 리튬 함유 용액을 바이폴라 전기 투석하여, 상기 리튬 함유 용액 내 리튬을 농축함과 동시에 수산화리튬으로 전환시키는 단계; 이후에, 상기 수산화리튬을 포함하는 용액을 전기 투석하여, 상기 수산화리튬을 포함하는 용액 내 리튬을 농축하는 단계;를 더 포함하는 것일 수 있다.

[0025] 상기 수산화리튬을 포함하는 용액을 전기 투석하여, 상기 수산화리튬을 포함하는 용액 내 리튬을 농축하는 단계;에서, 상기 전기 투석 후 남은 여액은, 역삼투법으로 농축되어 상기 전기 투석에 재사용되는 것일 수 있다.

[0026] 상기 수산화리튬을 포함하는 용액을 탄산화하여, 탄산리튬을 석출시키는 단계;는, 상기 수산화리튬을 포함하는 용액에 탄산나트륨 또는 이산화탄소를 투입하여 수행되는 것일 수 있다.

[0027] 상기 수산화리튬을 포함하는 용액을 탄산화하여, 탄산리튬을 석출시키는 단계; 이후에, 상기 석출된 탄산리튬을 열수 세정하여, 1가 이온 불순물이 제거된 탄산리튬을 수득하는 단계;를 더 포함하는 것일 수 있다.

[0028] 상기 석출된 탄산리튬을 열수 세정하여, 1가 이온 불순물이 제거된 탄산리튬을 수득하는 단계;에서, 상기 열수 세정 후 남은 여액은, 상기 탄산화에 재사용되는 것일 수 있다.

[0029] 한편, 상기 리튬 함유 용액을 화학적으로 정제하여, 2가 이온 불순물을 제거하는 단계;는, 상기 리튬 함유 용액에 소석회를 투입하는 1차 화학적 정제 단계; 및 상기 1차 화학적 정제된 리튬 함유 용액에 가성소다, 탄산나트륨, 또는 황산나트륨을 투입하는 2차 화학적 정제 단계;를 포함할 수 있다.

[0030] 상기 제거되는 2가 이온 불순물은, 마그네슘 이온, 황산 이온, 및 칼슘 이온을 포함하는 군에서 선택되는 적어도 하나 이상일 수 있다.

[0031] 이때, 상기 리튬 함유 용액은, 해양 용존 리튬 추출 용액, 폐 리튬 전지 재활용 공정 용액, 리튬 광석 침출 용액, 염수(brine) 및 이들의 조합을 포함하는 군에서 선택된 것일 수 있다.

발명의 효과

[0032] 본 발명의 구현예들에서 제공되는 각 물질의 제조 방법을 통해, 각 물질을 고순도 및 고농도로 수득할 수 있다.

[0033] 구체적으로, 본 발명의 일 구현예에 따르면, 2가 이온 불순물이 제거된 리튬 함유 용액을 바이폴라 전기 투석함으로써, 증발법에 비하여 경제적으로 상기 리튬 함유 용액 내 리튬을 농축함과 동시에 수산화리튬으로 전환시키는, 수산화리튬의 제조 방법을 제공할 수 있다.

[0034] 본 발명의 다른 일 구현예에 따르면, 상기 제조된 수산화리튬을 탄산화하는 단순한 공정에 의하여 용이하게 탄산리튬을 수득하는, 탄산리튬의 제조 방법을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0035] 도 1은, 본 발명의 구현예들에서는 수산화리튬, 및 탄산리튬의 제조 방법을 총괄하여 요약한 순서도이다.

도 2는, 본 발명의 일 실시예에 따라 바이폴라 전기 투석 장치를 사용하여 리튬 함유 용액을 수산화리튬 포함 용액으로 전환하는 방법을 개략적으로 도시하는 것이다.

도 3는, 본 발명의 일 실시예에 따라 전기 투석 장치를 사용하여 수산화리튬 포함 용액을 농축하는 방법을 개략적으로 도시하는 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0036] 이하, 본 발명의 구현예를 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이는 예시로서 제시되는 것으로, 이에 의해 본 발명이 제한되지는 않으며 본 발명은 후술할 청구범위의 범주에 의해 정의될 뿐이다.
- [0037] 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. 명세서 전체에서 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다. 또한 단수형은 문구에서 특별히 언급하지 않는 한 복수형도 포함한다.
- [0038] 앞서 지정한 바와 같이, 자연 증발에 의한 농축 공정은 일정 농도 이상의 순도를 가지는 탄산리튬을 경제적으로 제조하는 방법으로 부적절하므로, 이를 대체할 방법이 요구된다.
- [0039] 본 발명자들은, 2가 이온 불순물이 제거된 리튬 함유 용액을 바이폴라 전기 투석하여 상기 리튬 함유 용액 내 리튬을 농축함과 동시에 수산화리튬으로 전환시킨 다음, 탄산화 공정을 거쳐 탄산리튬을 최종적으로 수득할 수 있는 일련의 방법을 제시한다.
- [0040] 구체적으로, 상기 바이폴라 전기 투석에 의하면, 전술한 증발에 의한 농축 공정에 비하여 단시간에 리튬을 고농도로 농축시킬 수 있을 뿐만 아니라, 리튬 함유 용액을 수산화리튬으로 전환시킬 수 있으므로 단순한 후처리 공정(즉, 상기 탄산화 공정)을 거쳐 탄산리튬을 용이하게 수득할 수 있다.
- [0041] 이와 관련하여, 본 발명의 구현예들에서는 상기 수산화리튬의 제조 방법 및 상기 탄산리튬의 제조 방법을 각각 제시하는 바, 이를 총괄적으로 요약하면 도 1과 같으며, 이하에서는 도 1을 참고하여 상기 각 물질의 제조 방법을 설명하기로 한다.
- [0042] 우선, 리튬 함유 용액을 화학적으로 정제하여, 2 가 이온 불순물을 제거하는 단계;를 설명한다.
- [0043] 상기 리튬 함유 용액에 포함된 일반적인 성분들은 Li^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} 등이 있다. 그런데, 본 발명의 구현예들에 따른 염화리튬, 수산화리튬, 및 탄산리튬의 제조 공정에서는 상기 Li^+ 을 제외한 모든 성분들은 불순물이라 할 수 있으며, 특히 상기 탄산리튬의 제조 공정에서는 상기 불순물들이 함께 탄산화되어 탄산리튬과 함께 석출될 수 있으므로, 상기 불순물들을 제거할 필요가 있다.
- [0044] 상기 불순물 중에서도 Ca^{2+} 및 Mg^{2+} 은, 열수 세정에 의하더라도 용해도가 낮아 제거하기 어려운 성분에 해당될 뿐만 아니라, 후술되는 바이폴라 전기 투석 장치에서 염기성 용액 실(tank) 쪽의 양이온 선택형 투석막 표면에 석출되어 막 오염을 유발할 수 있기 때문에, 가장 먼저 제거할 필요가 있다.
- [0045] 상기 Ca^{2+} 및 상기 Mg^{2+} 의 제거 방법은, 특별히 한정되지 않으나, 하기 반응식 1 내지 3 등을 이용하는 것일 수 있다.
- [0046] [반응식 1] $Ca^{2+} + 2NaOH \rightarrow 2Na^+ + Ca(OH)_2(\downarrow)$, $Mg^{2+} + 2NaOH \rightarrow 2Na^+ + Mg(OH)_2(\downarrow)$
- [0047] [반응식 2] $Ca^{2+} + Na_2CO_3 \rightarrow 2Na^+ + CaCO_3(\downarrow)$, $Mg^{2+} + Na_2CO_3 \rightarrow 2Na^+ + MgCO_3(\downarrow)$
- [0048] [반응식 3] $Mg^{2+} + Ca(OH)_2 \rightarrow Ca^{2+} + Mg(OH)_2(\downarrow)$, $Ca^{2+} + Na_2SO_4 \rightarrow 2Na^+ + CaSO_4(\downarrow)$
- [0049] 상기 반응식 1 내지 3을 고려하면, 상기 리튬 함유 용액에 NaOH, Na_2CO_3 , $Ca(OH)_2$, Na_2SO_4 등을 순차적으로 적정

하게 투입함으로써 상기 Ca^{2+} 및 상기 Mg^{2+} 를 $Ca(OH)_2$, $Mg(OH)_2$, $CaCO_2$, $MgCO_3$, $CaSO_4$ 등으로 석출시킬 수 있다. 이처럼 Ca^{2+} , Mg^{2+} 를 선택적으로 분리하여 제거한 리튬 함유 용액에는 Li^+ , Na^+ , K^+ , Cl^- 가 잔류하게 된다.

- [0050] 상기 2가 이온 불순물이 제거된 리튬 함유 용액을 사용하여 리튬을 고농도로 농축시킴과 동시에 수산화리튬을 포함하는 용액으로 전환시키는 공정에 관한 설명은 다음과 같다.
- [0051] 상기 2가 이온 불순물이 제거된 리튬 함유 용액을 바이폴라 전기 투석법으로 처리하면, 별도의 화학 약품의 투입 없이도, 수산화리튬 수용액으로 전환시킬 수 있다. HCl, H_2SO_4 등을 포함하는 산성 용액 및 LiOH, NaOH, KOH 등을 포함하는 염기성 용액으로 각각 전환시키고, 상기 산성 용액 및 상기 염기성 용액을 서로 분리시킬 수 있다.
- [0052] 이와 동시에, 상기 바이폴라 전기 투석 장치 내에서 상기 2가 이온 불순물이 제거된 리튬 함유 용액은 최대한 많이 순환시키면서, 상기 산 용액 및 상기 염기성 용액은 최대한 적게 순환시킨다면, 상기 염기성 용액 내 리튬이 농축될 수 있다.
- [0053] 이를 위해, 도 2에 개략적으로 도시된 바이폴라 전기 투석 장치를 활용할 수 있다. 구체적으로, 상기 바이폴라 전기 투석 장치(200)는, 양극이 포함된 양극셀(210), 제1 바이폴라막(220), 음이온 선택형 투석막(230), 양이온 선택형 투석막(240), 제2 바이폴라막(250), 음극이 포함된 음극셀(260)이 순서대로 배치되고, 상기 양극셀의 외부에는 산성 용액 실(tank)(270)이 위치하고, 상기 음극셀의 외부에는 염기성 용액 실(tank)(280)이 위치하는 것이다.
- [0054] 특히, 상기 바이폴라 전기 투석 장치에서, 산성 용액 실(tank)을 통해 상기 제1 바이폴라막(220) 및 상기 음이온 선택형 투석막(230) 사이에 위치하는 용액이 순환되며, 상기 염기성 용액 실(tank)을 통해 상기 양이온 선택형 투석막(240) 및 상기 제2 바이폴라막(250) 사이에 위치하는 용액이 순환되는 것이다.
- [0055] 이때, 상기 2가 이온 불순물이 제거된 리튬 함유 용액은 상기 음이온 선택형 투석막(230) 및 상기 양이온 선택형 투석막(240) 사이에 투입하고, 상기 순수는 상기 제1 바이폴라막(220) 및 상기 음이온 선택형 투석막(230) 사이, 및 상기 양이온 선택형 투석막(240) 및 상기 제2 바이폴라막(250) 사이에 각각 투입하게 된다.
- [0056] 이처럼 상기 2가 이온 불순물이 제거된 리튬 함유 용액 및 상기 순수가 투입되는 바이폴라 전기 투석 장치에 전류를 인가하면, 상기 음이온 선택형 투석막(230) 및 상기 제1 바이폴라막(220) 사이에서 산성 용액이 형성되고, 상기 양이온 선택형 투석막(240) 및 상기 제2 바이폴라막(250) 사이에서는 상기 수산화리튬을 포함하는 염기성 용액이 형성된다. 상기 산성 용액 및 상기 염기성 용액이 각각 형성되어 분리되는 것은, 다음과 같이 설명된다.
- [0057] 우선, 상기 순수가 상기 제1 바이폴라막(220) 및 상기 제2 바이폴라막(250)의 각 표면에서 가수분해되어, 수소 이온 및 수산화 이온을 발생시키며, 상기 2가 이온 불순물이 제거된 리튬 함유 용액 내 리튬 이온이 상기 양이온 선택형 투석막(240)을 투과하여 상기 음극(260) 방향으로 이동한다. 이렇게 이동된 리튬 이온은, 상기 제2 바이폴라막(250)의 표면에서 발생된 수산화 이온과 함께 상기 양이온 선택형 투석막(240) 및 상기 제2 바이폴라막(250) 사이에서 농축되어, 상기 수산화리튬을 포함하는 염기성 용액을 형성하게 된다.
- [0058] 이와 독립적으로, 상기 2가 이온 불순물이 제거된 리튬 함유 용액 내 음이온은 상기 음이온 선택형 투석막(230)을 투과하여 상기 양극(210) 방향으로 이동하며, 상기 제1 바이폴라막(220)의 표면에서 발생된 수소 이온과 함께 상기 제1 바이폴라막(220) 및 상기 음이온 선택형 투석막(230) 사이에서 농축되어, 상기 산성 용액을 형성하게 된다.
- [0059] 한편, 상기 2가 이온 불순물이 제거된 리튬 함유 용액의 투입량에 대한 상기 순수의 투입량의 중량비(순수: 2가 이온 불순물이 제거된 리튬 함유 용액)는, 1:1 내지 1:5로 제어하는데, 그 결과 상기 수득된 염기성 용액 내 리튬의 농도는 최초 리튬 농도보다 5 배 이상 고농도로 농축될 수 있다. 다만, 1:5을 초과하는 경우에 수득되는 염기성 용액은, 포화 농도에 가까워진 고농도 용액이 되므로, 이에 따른 가스 발생, 전류 효율 감소 등의 부작용이 발생할 수 있다.
- [0060] 이때, 상기 순수의 투입량은, 상기 제1 바이폴라막(220) 및 상기 음이온 선택형 투석막(230) 사이, 및 상기 양이온 선택형 투석막(240) 및 상기 제2 바이폴라막(250) 사이에 각각 투입되는 순수의 투입량을 의미한다.
- [0061] 만약 상기 순수의 투입량이 상기 범위 미만의 소량일 경우, 수득되는 염기성용액 내 리튬의 농도가 지나치게 높

아지며, 농도차에 의한 확산력이 발생하여 전압 상승, 전류 감소, 전류 효율 감소, 전력비 상승 등을 유발하게 된다. 이와 달리, 상기 순수의 투입량이 상기 범위 초과인 경우, 수득되는 염기성 용액의 농도가 지나치게 낮아지며, 이를 이용하여 수산화리튬 및 탄산리튬을 제조하기 위해서는 추가적인 농축 공정이 필요하며, 상당한 에너지 비용이 발생하게 된다.

- [0062] 앞서 언급한 바와 같이, 상기 바이폴라 전기 투석 공정을 거쳐 수득된 염기성 용액 내 리튬의 농도는, 최초 리튬 농도보다 5 배 이상 고농도로 농축되어, 탄산화 공정에 의해 탄산리튬으로 전환되기에 적절한 수준에 이를 수 있다.
- [0063] 보다 구체적으로, 탄산화 공정에 의해 탄산리튬으로 전환되기 위해, 리튬의 농도는 5 g/L 이상일 필요가 있고, 상기 바이폴라 전기 투석 공정을 거치면 상기 5 g/L 이상의 리튬 농도에 도달할 수 있다. 특히, 30 g/L 이상의 리튬 농도에 도달하는 것도 가능하며, 이 경우 수득된 염기성 용액을 탄산화하면, 상당한 수득물로 탄산리튬을 얻을 수 있다. 상기 탄산화 공정에 대해서는 후술하기로 한다.
- [0064] 다만, 상기 수득된 염기성 용액 내 리튬의 농도가 5 g/L 미만에 머무르더라도, 추가적인 농축 공정을 거친 뒤 탄산화 공정에 의해 탄산리튬으로 전환될 수 있다.
- [0065] 즉, 상기 바이폴라 전기 투석 공정에서의 리튬 농축 정도가 탄산화에 충분한 경우(즉, 상기 바이폴라 전기 투석 후 염기성 용액의 리튬 농도가 5 g/L 이상)에는 상기 추가적인 농축 공정이 생략될 수도 있고, 불충분한 경우(즉, 상기 바이폴라 전기 투석 후 염기성 용액의 리튬 농도가 5 g/L 미만)라도 추가적인 농축 공정에 의해 금세 탄산화에 충분한 정도로 농축될 수 있으므로, 앞서 지적된 태양 증발에 의한 농축의 경우보다 비용을 절감하기에 유리하다.
- [0066] 상기 추가적인 농축 공정은, 상기 수득된 염기성 용액을 전기 투석법으로 처리하여, 탄산화에 충분한 정도로 리튬을 농축시키는 것일 수 있다.
- [0067] 즉, 상기 바이폴라 전기 투석 공정에서의 리튬 농축 정도가 탄산화에 불충분한 경우(즉, 상기 바이폴라 전기 투석 후 용액의 리튬 농도가 5 g/L 미만)에는 상기 전기 투석을 거치면 탄산화에 충분한 정도로 리튬을 농축시킬 수 있다(즉, 상기 전기 투석 후 용액의 리튬 농도가 5 g/L 이상).
- [0068] 이와 관련하여, 상기 바이폴라 전기 투석 후 용액의 리튬 농도가 5 g/L 미만으로 용해도 이하인 농도 영역에서는, 증발(특히, 진공 증발) 공정에 의하여 리튬을 농축시키는 것보다는 상기 전기 투석 공정에 의하는 것이 비용 절감에 훨씬 유리하다.
- [0069] 구체적으로, 상기 진공 증발 공정에서는 증발 잠열(보다 구체적으로, 물의 증발 잠열은 539kcal/kg)의 발생으로 인하여 에너지 비용이 과도하게 소비되는 반면, 상기 전기 투석 공정에서는 이온들의 이동만으로 리튬의 농축이 이뤄지므로 상기 증발 잠열로 인한 불필요한 에너지 비용이 소비되지 않기 때문이다.
- [0070] 이를 위해, 도 3에 개략적으로 도시된 전기 투석 장치를 활용할 수 있다. 구체적으로, 상기 전기 투석 장치에 상기 수득된 염기성 용액을 투입하여 전류를 인가하면, 전기 영동 효과에 의하여 상기 양극 쪽으로는 음이온이 이동하고, 상기 음극 쪽으로는 양이온이 이동하게 된다.
- [0071] 그런데, 이러한 전기 투석 공정은 상기 바이폴라 전기 투석 공정 이후에 수행할 필요가 있다. 만약 상기 2가 이온 불순물이 제거된 리튬 함유 용액을 바로 전기투석 한다면, Na^+ , K^+ 등의 1차 이온 불순물들이 상기 전기 투석 공정에서 농축되어 NaCl , KCl 등의 염화물로 석출될 수 있으며, 이는 투석막 오염의 원인이 되기 때문이다.
- [0072] 상기 NaCl , KCl 등의 염화물이 석출되는 현상은, 상기 2가 이온 불순물이 제거된 리튬 함유 용액 내 Cl^- 에 기인한 것이므로, 전기 투석 전 단계에서 상기 바이폴라 전기 공정을 수행함으로써 해소할 수 있다.
- [0073] 이는, 상기 2가 이온 불순물이 제거된 리튬 함유 용액 내 Cl^- 은 상기 바이폴라 전기 공정에서 OH^- 로 전환되므로, 이를 전기 투석하더라도 Na^+ , K^+ 등의 1차 이온 불순물들의 용해도가 증가하여 NaOH , KOH 등의 수산화물로 석출되지 않기 때문이다.

- [0074] 구체적인 예를 들면, 상기 2가 이온 불순물이 제거된 리튬 함유 용액 내 NaCl의 용해도는 220g/L인 반면, 상기 바이폴라 전기 투석 공정을 거친 뒤 NaOH의 용해도는 1100g/L로 증가한다.
- [0075] 한편, 상기 바이폴라 전기 투석 공정을 거친 뒤 수득된 염기성 용액을 전기 투석하면, 1차적으로 리튬이 농축된 농축액이 탈염액과 분리되어 얻어질 수 있다. 이때, 상기 1차적으로 분리된 탈염액에는 여전히 소량의 리튬이 남아있을 수 있으므로, 이러한 잔존 리튬을 완전히 회수하기 위해 역삼투법으로 농축하여 다시 상기 전기 투석 공정으로 순환시킬 수 있다.
- [0076] 이때, 상기 역삼투압법은 저농도 용액의 농축에 유리한 방법이며, 상기 전기 투석이 지속되는 동안 상기 역삼투압법에 의한 농축 및 순환 공정을 반복하여 수행하면, 최종적으로 분리된 탈염액에 대한 농축액의 농도비가 2:1 내지 40:1(농축액:탈염액)에 이르도록 리튬을 농축시킬 수 있다.
- [0077] 상기 범위로 농도비를 한정하는 것은, 상기 전기 투석 공정에 의해 효율적으로 리튬을 농축시키기 위함이다. 만약 상기 한정된 범위를 초과하거나 미달할 경우에는 상기 전기 투석 공정 중 이온의 이동이 어려워지고, 상기 전기 투석 장치의 내부에 저항이 발생하며, 이로 인해 용액 온도 및 전압이 상승할 수 있기 때문이다.
- [0078] 구체적으로, 상기 농도비가 40:1을 초과하는 경우에는 농도차에 의한 확산력이 이온 이동의 역방향으로 과다하게 발생하며, 상기 농도비가 2:1 미만인 경우에는 오히려 역방향의 확산력이 발생하기 어려우므로, 상기 전기 투석에 의한 이온 이동이 어렵게 된다.
- [0079] 앞서 설명한 바와 같이, 상기 바이폴라 전기 투석 공정, 혹은 상기 바이폴라 전기 투석 공정 이후에 상기 추가적인 농축 공정을 더 거쳐 최종적으로 수득된 농축액은, 리튬의 농도가 5 g/L 이상인 것이다. 이처럼 리튬의 농도가 5 g/L 이상으로 농축된 최종 농축액(이하, "최종 농축액"이라 함)은, 탄산화 공정으로 이송되어 탄산리튬으로 전환될 수 있으며, 이에 관한 설명은 다음과 같다.
- [0080] 상기 최종 농축액에 이산화탄소 혹은 탄산소다를 투입하면, 탄산리튬이 용이하게 석출된다. 이때, 상기 탄산화 공정의 여액으로는 CO_3^{2-} , Na^+ , K^+ 등을 포함한 염기성 용액이 발생하며, 이러한 용액은 탄산나트륨, 탄산칼륨 수산화나트륨, 수산화칼륨 등을 제조하는 원료 용액으로 사용할 수 있다.
- [0081] 다만, 상기 최종 농축액은 Li^+ 뿐만 아니라 Na^+ , K^+ 등 1가 이온 불순물이 혼합된 수산화물이므로, 상기 석출된 탄산리튬에는 탄산리튬(Li_2CO_3)뿐만 아니라 탄산나트륨(Na_2CO_3), 탄산칼륨(K_2CO_3) 등이 함께 석출되어 혼재할 수 있다. 이때, 상기 탄산나트륨(Na_2CO_3), 탄산칼륨(K_2CO_3) 등의 부산물은 열수 세정으로 제거함으로써, 고순도의 탄산리튬을 회수할 수 있다.
- [0082] 상기 열수 세정은 용해도의 차이를 이용한 것으로, 탄산리튬은 온도가 올라갈수록 용해도가 낮아지는 특성이 있고, 탄산나트륨, 탄산칼륨은 온도가 올라갈수록 용해도가 높아지는 특성이 있다. 예를 들어, 80 °C의 물(H_2O) 100 g에 대한 용해도는, 탄산리튬의 경우 0.85 g, 탄산나트륨의 경우 44g, 그리고 탄산칼륨의 경우 140g이다.
- [0083] 이러한 용해도 특성의 차이를 이용하면 별도의 화학 약품을 사용하지 않고도 상기 Na^+ , K^+ 등의 1가 이온 불순물들을 용이하게 제거할 수 있다. 다만, 상기 열수 세정 후 여액 중에는 소량의 리튬이 용해되어 있을 수 있으며, 이를 완전하게 회수하기 위해 상기 전기 투석 공정으로 이송하여 재이용할 수 있다.
- [0084] 이상에서는 도 1 내지 3을 참조하여 본 발명의 구현예들을 종합적으로 설명하였지만, 각 본 발명의 일 구현예들을 별개로 실시하거나, 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다. 그러므로 이상에서 기술한 설명들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

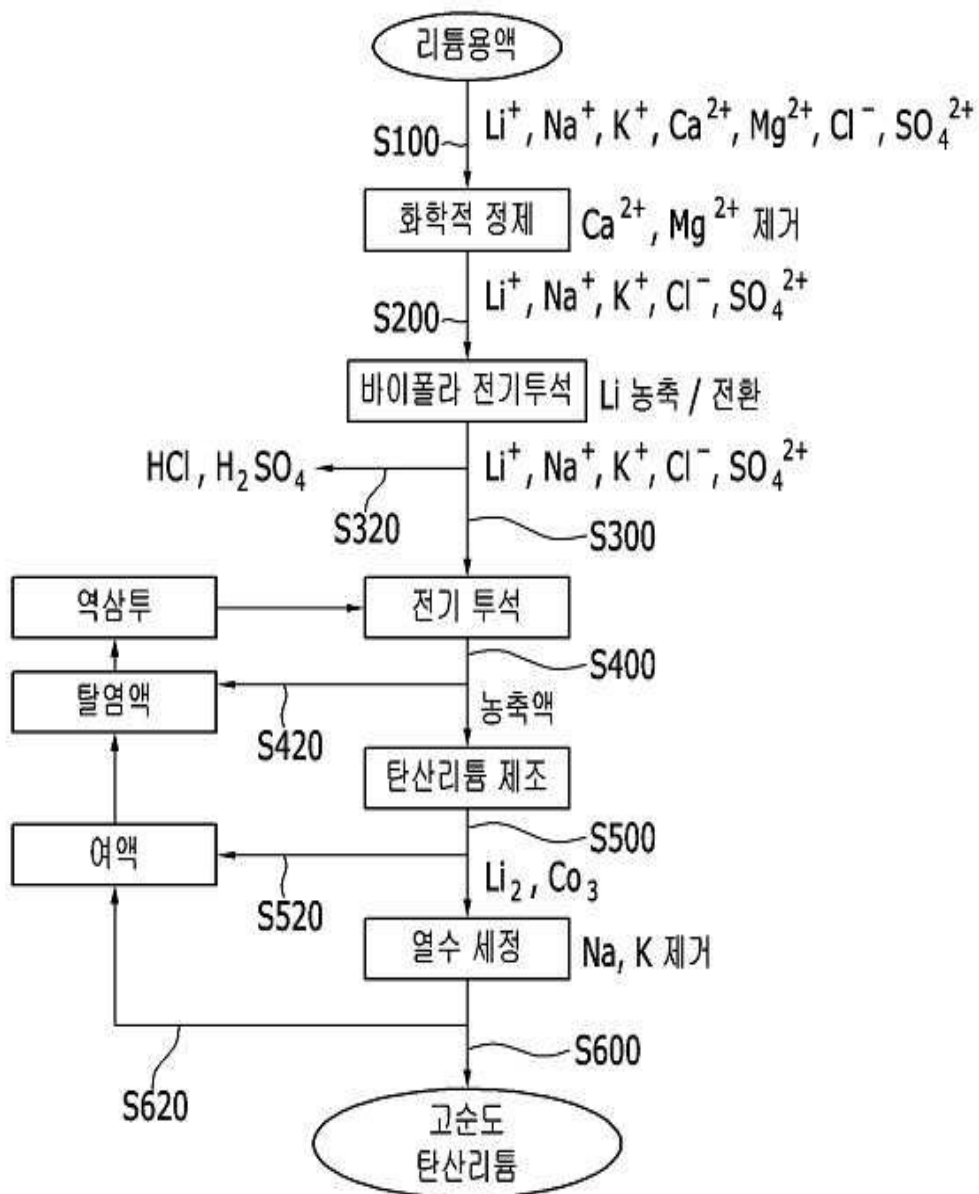
부호의 설명

- [0085] 200: 바이폴라 전기 투석 장치

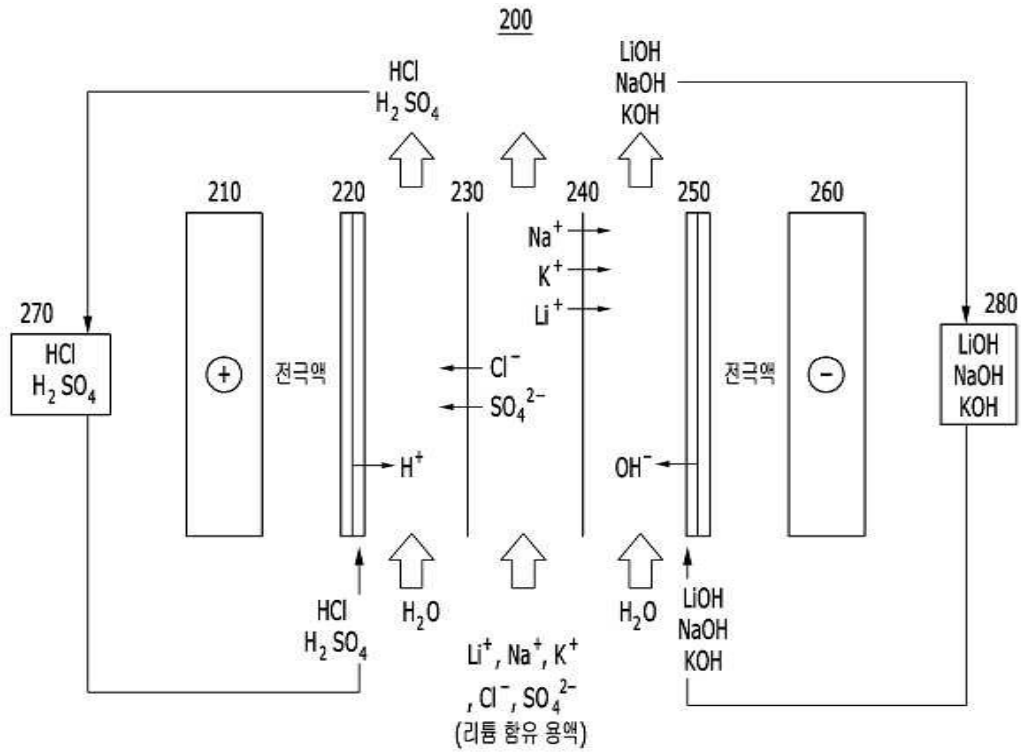
- 210: 양극
- 220: 제1 바이폴라막
- 230: 음이온 선택형 투석막
- 240: 양이온 선택형 투석막
- 250: 제2 바이폴라막
- 260: 음극
- 270: 산성 용액 실
- 280: 염기성 용액 실
- 100: 1가 이온 선택형 전기 투석 장치
- 110: 양극
- 170: 양극 분리막
- 130: 1가 음이온 선택형 투석막
- 140: 1가 양이온 선택형 투석막
- 180: 음극 분리막
- 160: 음극

도면

도면1



도면2



도면3

