



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년05월23일
 (11) 등록번호 10-1623437
 (24) 등록일자 2016년05월17일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 C22B 3/02 (2006.01) C22B 26/12 (2006.01)
 C22B 3/22 (2006.01) C22B 3/24 (2006.01)
 C22B 3/44 (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2012-7024573
- (22) 출원일자(국제) 2010년04월22일
 심사청구일자 2015년02월05일
- (85) 번역문제출일자 2012년09월20일
- (65) 공개번호 10-2013-0061666
- (43) 공개일자 2013년06월11일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2010/057121
- (87) 국제공개번호 WO 2011/132282
 국제공개일자 2011년10월27일
- (56) 선행기술조사문헌
 JP04247834 A
 JP2002088420 A
 JP2002167628 A

- (73) 특허권자
 우에하라 하루오
 일본국 사가켄 사가시 긴류마치 오오아자 긴류
 1544-119
- (72) 발명자
 우에하라 하루오
 일본국 사가켄 사가시 긴류마치 오오아자 긴류
 1544-119
- (74) 대리인
 유미특허법인

전체 청구항 수 : 총 5 항

심사관 : 김준규

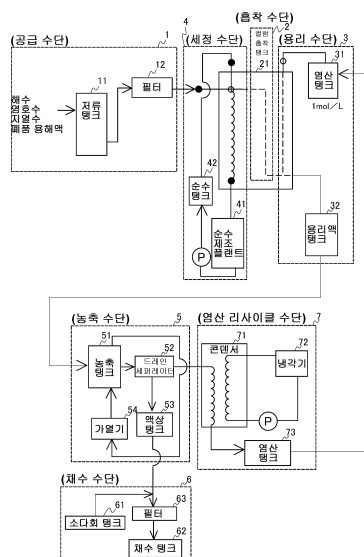
(54) 발명의 명칭 **리튬 회수 장치 및 그 방법**

(57) 요약

리튬을 분리 회수할 때, 고순도의 리튬을 효율적으로 회수할 수 있고, 또한 비용면에서도 공업적인 스케일 업(scale up)이 용이한 리튬 회수 장치를 제공한다. 리튬 회수 장치는, 리튬 함유수를 필터막에 유통시켜 리튬 수용액을 생성하는 공급 수단(1)과, 이 리튬 수용액을, 컬럼에 유입시켜 리튬을 흡착시키는 흡착 수단(2)과, 이 컬

(뒷면에 계속)

대표도 - 도1



럼에 염산을 유입시켜 리튬을 용리(溶離)시켜, 염산 및 염화 리튬을 함유하는 리튬 용리액을 생성하는 용리 수단(3)과, 이 컬럼을 물로 세정하는 세정 수단(4)과, 이 리튬 용리액을, 순환적으로 가열에 의해 염산을 증발시키고, 이 증기를 응축시켜 염화 리튬 수용액을 농축 생성하는 농축 수단(5)과, 이 염화 리튬 수용액에, 탄산 나트륨을 더하여, 탄산 리튬 및 염화 나트륨을 함유하는 농축 리튬 수용액으로서 리튬을 채수(採收)하는 채수 수단(6)과, 이 염화 리튬 수용액의 잔액(殘液)을 냉각시켜 얻어지는 염산을, 이 용리 수단(3)으로 유입되는 염산으로서 리사이클하는 염산 리사이클 수단(7)을 구비한다.

명세서

청구범위

청구항 1

리튬을 함유하는 리튬 수용액을, 망간 산화물로 이루어지는 컬럼에 유입시키고, 상기 컬럼에 리튬을 흡착시키는 흡착 수단;

상기 컬럼에 염산을 유입시키고, 상기 컬럼에 흡착된 리튬을 용리(溶離)시켜, 염산 및 염화 리튬을 함유하는 리튬 용리액을 생성하는 용리 수단;

상기 용리 수단에 의해 생성된 리튬 용리액을 순환적으로 가열하고, 상기 가열에 의해 염산을 증발시켜 기상 상태로 하고, 액상 상태의 염화 리튬 수용액을 농축시키면서, 동시에 상기 기상 상태의 염산과 액상 상태의 염화 리튬을 분리하는 농축 수단;

상기 농축 수단에 의해 생성된 염화 리튬 수용액에, 탄산 나트륨을 더하여, 탄산 리튬을 침전시켜 리튬을 채수(採收)하는 채수 수단; 및

상기 농축 수단에서 분리된 기상 상태의 염산을 냉각시켜 액상 상태의 염산을 생성하고, 상기 생성된 액상 상태의 염산을, 상기 용리 수단에 공급하는 염산 리사이클 수단

을 포함하는 리튬 회수 장치.

청구항 2

제1항에 있어서,

리튬을 함유하는 해수, 염호(鹽湖) 함수(鹹水), 지열수, 또는 폐품 용해액 중 어느 하나를 필터막에 유통시키고, 상기 흡착 수단으로 유입되는 리튬 수용액을 생성하는 공급 수단을 포함하는 리튬 회수 장치.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 용리 수단에 의해 염산으로 리튬을 용리시킨 컬럼을 물로 세정하는 세정 수단을 포함하는 리튬 회수 장치.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 채수 수단에 의해 생성된 탄산 리튬을 함유하는 침전물에, 순수한 탄산 리튬 수용액을 더하는 리튬 수용액 혼합 수단을 포함하는 리튬 회수 장치.

청구항 5

리튬을 함유하는 리튬 수용액을, 망간 산화물로 이루어지는 컬럼에 유입시키고, 상기 컬럼에 리튬을 흡착시키는 흡착 공정;

상기 컬럼에 염산을 유입시키고, 상기 컬럼에 흡착된 리튬을 용리시켜, 염산 및 염화 리튬을 함유하는 리튬 용리액을 생성하는 용리 공정;

상기 용리 공정에 의해 생성된 리튬 용리액을 순환적으로 가열하고, 상기 가열에 의해 염산을 증발시켜 기상 상태로 하고, 액상 상태의 염화 리튬 수용액을 농축시키면서, 동시에 상기 기상 상태의 염산과 액상 상태의 염화 리튬을 분리하는 농축 공정;

상기 농축 공정에 의해 생성된 염화 리튬 수용액에, 탄산 나트륨을 더하여, 탄산 리튬을 침전시켜 리튬을 채수(採收)하는 채수 공정; 및

상기 농축 수단에서 분리된 기상 상태의 염산을 냉각시켜 액상 상태의 염산을 생성하고, 상기 생성된 액상 상태

의 염산을, 상기 용리 공정에 공급하는 염산 리사이클 공정을 포함하는 리튬 회수 방법을.

청구항 6

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 리튬을 회수하는 리튬 회수 장치 및 그 방법에 관한 것으로서, 특히, 리튬을 효율적으로 고순도로 분리 회수할 수 있는 리튬 회수 장치 및 그 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 리튬은, 2차 전지, 특수 유리, 산화물 단결정(單結晶), 항공, 스프링재 등에 폭 넓게 이용되는 희소한 비철 금속이다. 최근, 정보 기기의 수요 확대에 따라, 리튬의 세계적인 수요가 증가하고 있으며, 향후도 리튬의 수요가 더욱 높아질 전망이다. 리튬은, 그 산출국이 편재되어 있으며, 리튬 광석 자원이 없는 나라에서는 특히 안정적으로 리튬을 회수하는 것이 요구되고 있다.

[0003] 종래의 리튬 회수 방법의 일례로서, 리튬 함유 망간 산화물 또는 마그네슘 함유 망간 산화물로부터, 각각 리튬 또는 마그네슘을 농축시켜 얻어진 망간 산화물 전극을 사용하여, 인가 전압을 변경함으로써, 수용액 중의 리튬 이온의 흡착 및 탈착(脫着)을 행하는 방법이 있다(특허 문헌 1 참조). 또한, 종래의 리튬 회수 방법으로서, 일례로서, β-디케톤, 중성 유기인 화합물 및 환상(環狀) 구조를 가지는 비닐 모노머를 원료로서 제조되는 흡착제와, 적어도 리튬, 나트륨 및 칼슘을 함유하는 수용액을, 수용액의 pH 7 이상에서 접촉시켜 상기 흡착제에 수용액 중의 금속 성분을 흡착시키고, 그 후에 pH 4 ± 1.5의 물과 접촉시켜 리튬을 탈착시켜 이루어지는 리튬을 회수하는 방법이 있다(특허 문헌 2 참조).

선행기술문헌

특허문헌

[0004] (특허문헌 0001) 일본 특허출원 공개번호 평 06-088277호 공보

(특허문헌 0002) 일본 특허출원 공개번호 2009-161794호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 그러나, 종래의 리튬 회수 방법은, 전기 화학적인 방법을 사용하는 경우에는, 공업적인 스케일 업(scale up) 시에 높은 비용이 필요한 과제가 있다. 또한, 종래의 리튬 회수 방법은, 유기 용매를 사용하는 경우에는, 회수된 리튬에 유기물이 잔존하므로 리튬의 순도가 낮아지는 문제점이 있었다.

[0006] 본 발명은 상기 과제를 해소하기 위해 행해진 것이며, 리튬을 분리 회수할 때, 효율적으로 고순도의 리튬을 회수할 수 있고, 또한 비용면에서도 공업적인 스케일 업이 용이한 리튬 회수 장치 및 그 방법의 제공을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0007] 본 발명의 리튬 회수 장치는, 리튬을 함유하는 리튬 수용액을, 생체 흡수막 및/ 또는 망간 산화물로 이루어지는 컬럼에 유입시키고, 상기 컬럼에 리튬을 흡착시키는 흡착 수단과, 상기 컬럼에 염산을 유입시키고, 상기 컬럼에 흡착된 리튬을 용리(溶離)시켜, 염산 및 염화 리튬을 함유하는 리튬 용리액을 생성하는 용리 수단과, 상기 용리 수단에 의해 생성된 리튬 용리액을 순환적으로 가열 및 염산 수용액 제거 처리하고, 상기 처리에 의해 얻어지는 염화 리튬 수용액을 농축시키는 농축 수단과, 상기 농축 수단에 의해 생성된 염화 리튬 수용액에, 탄산 나트륨

을 더하여, 탄산 리튬 및 염화 나트륨을 함유하는 농축 리튬 수용액으로서 리튬을 채수(採收)하는 채수 수단을 구비하는 것이다.

발명의 효과

[0008] 이와 같이, 본 발명의 리튬 회수 장치는, 농축 수단이, 상기 용리 수단에 의해 생성된 리튬 용리액에 대하여, 순환적으로, 가열에 의해 염산을 증발시켜, 상기 증기를 응축시켜 염화 리튬 수용액을 농축 생성하고, 채수 수단이, 상기 농축 수단에 의해 생성된 염화 리튬 수용액에, 탄산 나트륨을 더하여, 탄산 리튬 및 염화 나트륨을 함유하는 침전물로서 리튬을 채수하므로, 리튬을 다층적으로 응축시킬 수 있게 되어, 고농도의 리튬을 용이하게 분리 회수할 수 있다.

[0009] 또한, 본 발명의 리튬 회수 장치는, 필요에 따라 상기 농축 수단에 의해 농축된 염화 리튬 수용액의 잔액(殘液)을 냉각시키고, 상기 냉각에 의해 얻어지는 염산을, 상기 용리 수단으로 유입되는 염산으로서 리사이클하는 염산 리사이클 수단을 구비하는 것이다. 이와 같이, 본 발명의 리튬 회수 장치는, 염산 리사이클 수단이, 상기 농축 수단에 의해 농축된 염화 리튬 수용액의 잔액을 증발시키고, 상기 증발에 의해 얻어진 증기를 냉각 응축시켜 염산을 생성하고, 상기 잔액에 의해 얻어지는 염산을, 상기 용리 수단으로 유입되는 염산으로서 리사이클하는 것이므로, 염산의 초기 투입량을 억제할 수 있게 되어, 염산과 관련된 비용 삭감 및 자원의 유효 이용을 도모할 수 있다.

[0010] 또한, 본 발명의 리튬 회수 장치는, 필요에 따라, 리튬을 함유하는 해수, 염호(鹽湖) 함수(鹹水), 지열수, 또는 폐품 용해액 중 어느 하나를 필터막에 유통시키고, 상기 흡착 수단으로 유입되는 리튬 수용액을 생성하는 공급 수단을 구비하는 것이다. 이와 같이, 본 발명의 리튬 회수 장치는, 공급 수단이, 리튬을 함유하는 해수, 염호 함수, 지열수, 또는 폐품 용해액 중 어느 하나를 필터막에 유통시키고, 상기 흡착 수단으로 유입되는 리튬 수용액을 생성하므로, 상기 흡착 수단에서의 리튬의 흡착 효율을 높이게 되어, 리튬의 흡착을 보다 고농도로 행할 수 있다.

[0011] 또한, 본 발명의 리튬 회수 장치는, 필요에 따라, 상기 용리 수단에 의해 염산으로 리튬을 용리시킨 컬럼을 물로 세정하는 세정 수단을 구비하는 것이다. 이와 같이, 본 발명의 리튬 회수 장치는, 세정 수단이, 상기 흡착 수단에 의해 리튬이 흡착된 컬럼을 물로 세정하므로, 컬럼의 흡착 능력을 유지함으로써 상기 흡착 수단에서의 리튬의 흡착 효율을 높이게 되어, 리튬의 흡착을 보다 고농도로 행할 수 있다.

[0012] 또한, 본 발명의 리튬 회수 장치는, 필요에 따라 상기 채수 수단에 의해 생성된 농축 리튬 수용액에, 순수한 탄산 리튬 수용액을 더하는 리튬 수용액 혼합 수단을 구비하는 것이다. 이와 같이, 본 발명의 리튬 회수 장치는, 리튬 수용액 혼합 수단이, 상기 채수 수단에 의해 생성된 농축 리튬 수용액에, 순수한 탄산 리튬 수용액을 더함으로써, 얻어진 농축 리튬 수용액으로부터 리튬의 농도를 더욱 높이게 되어, 리튬을 보다 고농도로 회수할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0013] 도 1은 본 발명에 따른 리튬 회수 장치의 개요도이다.

도 2는 본 발명에 따른 리튬 회수 방법의 흐름도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0014] 이하, 본 발명의 리튬 회수 방법의 실시형태를, 도 1~도 2에 따라 설명한다. 도 1은, 본 발명에 따른 리튬 회수 장치의 개요도이며, 도 2는, 본 발명에 따른 리튬 회수 방법의 흐름도를 나타내는 설명도이다.

[0015] 도 1에 있어서 본 실시형태에 따른 리튬 회수 장치는, 리튬을 함유하는 해수, 염호 함수, 지열수, 또는 폐품 용해액 중 어느 하나를 필터 막에 유통하고, 리튬을 함유하는 리튬 수용액을 생성하는 공급 수단(1)과, 이 리튬 수용액을, 망간 산화물로 이루어지는 컬럼에 유입시키고, 이 컬럼에 리튬을 흡착시키는 흡착 수단(2)과, 이 컬럼에 염산을 유입시키고, 이 컬럼에 흡착된 리튬을 용리시켜, 염산 및 염화 리튬을 함유하는 리튬 용리액을 생성하는 용리 수단(3)과, 이 용리 수단(3)에 의해 염산으로 리튬을 용리시킨 컬럼을 물로 세정하는 세정 수단(4)과, 이 용리 수단(3)에 의해 생성된 리튬 용리액에 대하여, 순환적으로, 가열로 염산을 증발시켜, 이 증기를 응축시켜 염화 리튬 수용액을 농축 생성하는 농축 수단(5)과, 이 농축 수단(5)에 의해 생성된 염화 리튬 수용액에, 탄산 나트륨을 더하여, 탄산 리튬 및 염화 나트륨을 함유하는 침전물로서 리튬을 채수하는 채수 수단(6)과, 이 농축 수단(5)에 의해 농축된 염화 리튬 수용액의 잔액을 냉각시키고, 이 냉각에 의해 얻어지는 염산을, 이

용리 수단(3)에 사용하는 염산으로서 리사이클하는 염산 리사이클 수단(7)을 구비하여 구성된다.

- [0016] 이 공급 수단(1)은, 리튬 함유 용액인 해수, 염호 함수, 지열수, 또는 폐품 용해액을 저류하는 스테인레스제의 저류 탱크(11)와, 다단(多段) 구조의 필터(12)를 구비한다. 이 필터(12)는, 적어도 2층 구조를 가지고 있고, 이 리튬 함유 용액에 포함되는, 입자 직경이 큰 불순물을 제거할 수 있다.
- [0017] 이 흡착 수단(2)은, 리튬을 선택적으로 흡착하는 생체 흡수막 또는 망간 산화물이 충전된 스테인레스제의 컬럼 흡착 탱크(21)을 복수개 구비한다. 이 컬럼 흡착 탱크(21)는, 탱크 1개당 처리량을 분산시키기 위해 복수개의 탱크로 이루어지도록 하였으나, 1개의 탱크로 이루어지도록 해도 된다. 이 컬럼 흡착 탱크(21)를 구성하는 충전제로서는, 입경: 100 μ m~ 1mm의 미립자형 또는 막상(膜狀)으로 이루어진 여러 종류를 사용할 수 있다. 이 컬럼 흡착 탱크(21)는, 바람직하게는, 리튬 흡착성이 높은 λ 형 망간 산화물(미립자형 또는 막상으로 이루어진 것)을 충전제로 하는 컬럼이며, 예를 들면, 일본 특허 제3937865호에 개시되어 있는 리튬 흡착제를 사용할 수 있다.
- [0018] 이 용리 수단(3)은, 염산을 저류하는 염산 탱크(31)와, 이 컬럼 흡착 탱크(21)로부터 용리하는 용액을 저류하는 용리액 탱크(32)를 구비한다. 이 세정 수단(4)은, 순수(純水)를 제조하는 순수 제조 플랜트(41)와, 이 순수 제조 플랜트(41)에 의해 제조된 순수를 저장하는 순수 탱크(42)를 구비한다. 이 순수 제조 플랜트(41)는, 일반적인 각종 순수 제조 플랜트를 사용할 수 있지만, 예를 들면, 본 발명자에 의해 개시되어 있는 물 공급·처리 시스템(일본 특허출원 공개번호 2010-029750호 공보)을 사용할 수 있다.
- [0019] 이 농축 수단(5)은, 용리액 탱크(32)로부터 용리액을 저장하는 스테인레스제의 농축 탱크(51)와, 이 농축 탱크(51)의 저장액으로부터 증기 중에 함유되는 염산 수용액을 분리·배제하는 드레인 세퍼레이터(52)와, 이 드레인 세퍼레이터(52)에 의해 분리·배제된 염산 수용액의 액상(液相)을 저류하는 스테인레스제의 액상 탱크(53)와, 이 농축 탱크(51)의 저장액을 가열하여 이 농축 탱크(51)에 환류하는 가열기(54)를 구비한다. 이 드레인 세퍼레이터(52)로서는, 시판되고 있는 각종 드레인 세퍼레이터를 사용할 수 있지만, 압축기와 배관 사이에 설치되는 인라인식의 것을 사용해도 되며, 배관 중에 방해관을 설치하여 가지관(branch pipe)으로부터 트랩에 유입되어 오는 염산 수용액을 배제하는 것을 사용해도 된다. 이 가열기(54)는, 보일러 외에, 높은 수온을 가지는 표층 해수를 이용하여 가열할 수 있고, 쉽게 접할 수 있으면서도 무진장한 자원인 해수를 이용함으로써, 비용 및 환경 부하를 억제한 장치를 구성할 수 있다.
- [0020] 이 채수 수단(6)은, 탄산 나트륨(Na_2CO_3)을 저장하는 스테인레스제의 소다회 탱크(61)와, 이 탄산 나트륨이 첨가된 상기 액상의 염산 수용액을 여과하는 필터(63)와, 이 여과된 탄산 나트륨과 반응하여 얻어진 리튬 용액을 저장하는 스테인레스제의 채수 탱크(62)를 구비한다. 또한, 이 염산 리사이클 수단(7)은, 염산 수용액을 응축시키는 콘덴서(71)와, 냉각을 행하는 냉각기(72)와, 이 콘덴서(71)로부터 얻어지는 염산을 저장하는 염산 탱크(73)를 구비한다. 이 냉각기(72)로서는, 해수 중 수온이 낮은 심층 해수를 사용할 수도 있으며, 이 경우에는, 해수를 이용함으로써 비용 및 환경 부하를 억제한 장치를 구성할 수 있다.
- [0021] 이하, 전술한 구성에 따른 본 실시형태의 리튬 회수 방법에 대하여 설명한다. 본 발명에 따른 리튬 회수 방법의 흐름도를 도 2에 나타낸다.
- [0022] (공급 공정)
- [0023] 먼저, 도 2에 나타낸 바와 같이, 리튬을 함유하는 리튬 함유 용액(예를 들면, 해수, 염호 함수, 지열수, 및 폐품 용해액 중 어느 하나)을 저류 탱크(11)에 저장한다(S1). 이 저류된 리튬 함유 용액을 필터(12)에 통과시킨다(S2). 이 필터(12)에 의해 입자 직경이 큰 불순물을 제거할 수 있다.
- [0024] (흡착 공정)
- [0025] 필터(12)에 통과시킨 리튬 함유 용액을, 복수의 컬럼 흡착 탱크(21) 중 비어 있는 상태로 되어 있는 1개의 컬럼 흡착 탱크(21)에 유입시킨다(S3). 리튬 함유 용액에 포함되는 리튬은, 이 유입에 의해, 특히 선택적으로 컬럼에 흡착된다. 이 유입에 관하여, 소정의 유입량에 도달하지 않은 경우, 및 소정 시간이 경과하지 않은 경우(S4)에는, 다시 상기 S3으로 복귀하고, 계속하여 이 리튬 함유 용액을 컬럼 흡착 탱크(21)에 유입시킨다. 이 유입에 관하여, 소정의 유입량에 도달한 경우, 또는 소정 시간이 경과한 경우(S4)에는, 이 유입을 정지시킨다(S5).
- [0026] (용리 공정)

- [0027] 농도 1mol/L의 염산을 저장하는 염산 탱크로부터, 이 컬럼 흡착 탱크(21)에 유입시켜 리튬을 용리시킨다(S6). 이하의 화학식 1에 나타낸 바와 같이, 이 S6에 의해 컬럼 흡착 탱크(21)에 흡착된 리튬과 염산이 반응하고, 염화 리튬(LiCl) 및 염산(HCl)의 혼합 용액인 용리액이 용리한다. 얻어진 용리액을 용리액 탱크(32)에 저장한다(S7). 이 S1에 의해 저류 탱크(11)에 저장된 리튬 함유 용액이, 컬럼 흡착 탱크(21)로부터 그 전체량을 배출하고 있지 않은 경우(S8)에는, 다시 상기 S7로 복귀하여, 용리액 탱크(32)로의 저장을 계속해서 행한다.
- [0028]
$$\text{Li}^+ + \text{HCl} \rightarrow \text{LiCl} + \text{H}^+ \text{ (화학식 1)}$$
- [0029] (세정 공정)
- [0030] 이 리튬 함유 용액이, 컬럼 흡착 탱크(21)로부터 전량 배출된 경우(S8)에는, 세정 공정 및 농축 공정이 동시에 실시된다. 먼저 세정 공정에 있어서, 순수로 이 컬럼 흡착 탱크(21)에 충전된 컬럼을 세정한다(S9). 이 세정은, 순수 제조 플랜트(41)로 제조한 순수를 순수 탱크(42)에 저장하고, 컬럼 흡착 탱크(21)에 유입시킴으로써 실시할 수 있다. 이 세정 후, 세정된 복수의 컬럼 중 1개를 선택하고(S10), 상기 S3으로 복귀하고, S3 이후의 처리를 반복한다. 이와 같이, 복수의 컬럼을 연계시킴으로써, 순수 세정에 의해 항상 신선한 상태의 컬럼을 사용할 수 있다.
- [0031] (농축 공정)
- [0032] 상기 S8에 있어서, 이 리튬 함유 용액이, 컬럼 흡착 탱크(21)로부터 전체량 배출된 경우에는, 농축 공정에 있어서, 생성된 염화 리튬 함유 용액을 농축 탱크(51)에 저장하고, 가열기(54)를 사용하여 90℃에서 0.8기압 정도까지 감압하여 가열하고, 농축 탱크(51)에 환류시켜 염화 리튬 함유 용액을 순환시킨다(S11). 이 농축 탱크(51)에 저장된 용액을 드레인 세퍼레이터(52)로 염산 수용액을 제거한 액상을 액상 탱크(53)에 저장하여 리튬 함유 용액을 저장한다(S12).
- [0033] (채수 공정)
- [0034] 이 S11에 의해 드레인 세퍼레이터(52)에서 분리된 액상의 경우(S13), 이 액상으로서 액상 탱크(53)에 저장된 리튬 함유 용액에, 소다회[탄산 나트륨(Na_2CO_3)]을 저장하는 소다회 탱크(61)로부터 소다회를 첨가한다(S14). 이 첨가된 용액을 필터(63)에 의해 여과한다(S15). 이 여과된 용액으로부터, S14의 첨가에 의해 탄산 리튬(Li_2CO_3)이 주로 침전하고, 이 외에는, 염화 나트륨(NaCl)이 부분적으로 공침(共沈)한다. 이들 침전물을 함유하는 리튬 함유 용액을 채수 탱크(62)에 채수한다(S16).
- [0035] (염산 리사이클 공정)
- [0036] 상기 S13에 있어서 드레인 세퍼레이터(52)에서 분리된 기상의 경우, 이 염산을 함유하는 기체를 콘덴서(응축기)로 0.8기압 정도까지 감압시켜 냉각 농축한다(S17). 이 냉각 농축에 의해 생성된 진한 염산 용액을, 용리 공정에서 사용한 염산 탱크(31)에 환류한다(S18). 염산 탱크(31) 내의 염산 농도는, 컬럼에 흡착된 리튬을 효율적으로 용리시키기 쉬운 농도로서 약 1mol/l를 유지하는 것이 바람직하다. 이 환류 후, 상기 S6으로 복귀하여, S6 이후의 처리를 반복한다. 이 S18에서의 환류에 의해 이 염산 탱크(31)에 필요한 염산의 초기 투입량을 억제할 수 있게 되어, 염산과 관련된 비용 삭감 및 자원의 유효 이용을 도모할 수 있다.
- [0037] 또한, 상기 S14에 있어서, 채수 탱크(62)에 채수된 리튬 함유 용액에 대하여, 순수(100%)의 탄산 리튬(Li_2CO_3) 용액을 혼합함으로써, 농도를 높인 탄산 리튬(Li_2CO_3)을 생성할 수 있다.
- [0038] 또한, 상기에서는, 공급 수단(1), 세정 수단(4) 및 염산 리사이클 수단(7)을 사용하였으나, 이들 수단을 사용하지 않는 경우에도, 리튬 회수 농도는 저하되어 염산의 비용이 증가하기는 하지만, 종래부터 공지된 리튬 회수 방법에 비해, 충분히 고순도의 리튬을 회수할 수 있다. 이하, 본 발명에 따라 실험을 행한 결과를 실시예로서 설명하지만, 본 발명은 이 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.
- [0039] (실시예)
- [0040] 상기 도 1과 동일한 구성으로, 본 발명에 따른 리튬 회수 장치를 사용하여, 동해 연안에서 퍼올린 해수에 대하여 리튬 회수를 행한 바, 상기 채수 탱크(62)에 농도 90%의 리튬 함유 용액을 채수했다. 또한, 이 리튬 함유 용액에 대하여, 순수(즉, 100%)의 탄산 리튬(Li_2CO_3) 용액을 혼합하여, 농도 95%의 탄산 리튬(Li_2CO_3)을 생성하였다. 이와 같이, 본 발명의 리튬 회수 장치는, 해수에 대하여, 종래보다 높은 리튬 회수율을 실현할 수 있는

것을 나타낸다.

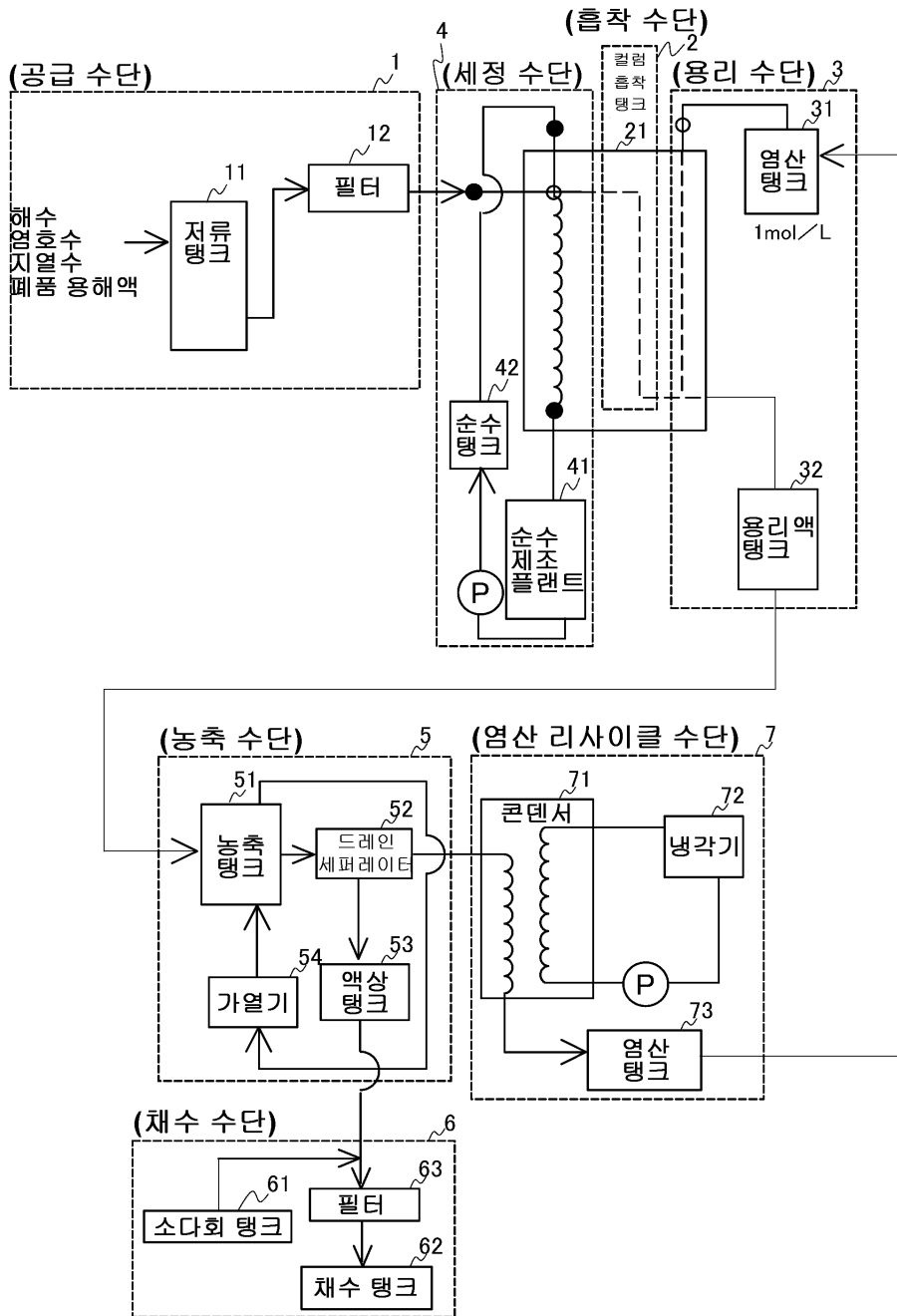
부호의 설명

[0041]

- | | |
|---------------|---------------|
| 1: 공급 수단 | 11: 저류 탱크 |
| 12: 필터 | 2: 흡착 수단 |
| 21: 킬럼 흡착 탱크 | 3: 용리 수단 |
| 31: 염산 탱크 | 32: 용리액 탱크 |
| 4: 세정 수단 | 41: 순수 제조 플랜트 |
| 42: 순수 탱크 | 5: 농축 수단 |
| 51: 농축 탱크 | 52: 드레인 세퍼레이터 |
| 53: 액상 탱크 | 54: 가열기 |
| 6: 채수 수단 | 61: 소다회 탱크 |
| 62: 채수 탱크 | 63: 필터 |
| 7: 염산 리사이클 수단 | 71: 콘덴서 |
| 72: 냉각기 | |

도면

도면1



도면2

