



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0081581
(43) 공개일자 2023년06월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C25C 3/36 (2006.01) C25C 3/26 (2006.01)
C25C 7/00 (2006.01) C25C 7/02 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C25C 3/36 (2013.01)
C25C 3/26 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2022-0079474
(22) 출원일자 2022년06월29일
심사청구일자 2022년06월29일
(30) 우선권주장
1020210168501 2021년11월30일 대한민국(KR)

(71) 출원인
충남대학교산학협력단
대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)
주식회사 케이에스엠테크놀로지
세종특별자치시 한누리대로 219, 604호(나성동, 한림프라자)
(72) 발명자
이중현
세종특별자치시 장군면 전원마을2길 64
넬시시안 하이크
대전광역시 유성구 온천북로33번길 22-8, 101호(봉명동, 그랜드빌)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인오암

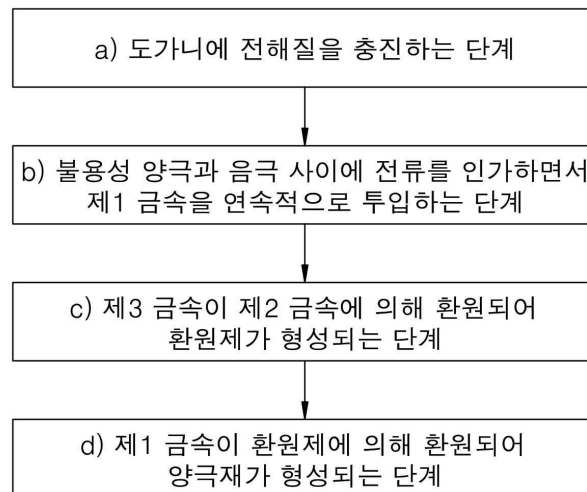
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 금속 정련방법 및 금속 전해환원장치

(57) 요약

본 발명은 a) 정련하고자 하는 목적 금속인 제1 금속 또는 음극에 포함된 제2 금속과 동일한 소재인 도가니에 제3 금속의 산화물을 포함하는 전해질을 충전하는 단계, b) 전해질에 포함된 상기 제3 금속의 산화물을 전해환원하여, 제2 금속과 제3 금속의 합금을 제조하는 단계, c) 상기 전해질에 제1 금속의 산화물을 투입하고 상기 제1 금속의 산화물과 상기 제2 금속과 제3 금속의 합금이 반응하여, 상기 제1 금속이 제1 금속과 제2 금속의 합금으로 환원되는 단계 및 d) 고화된 상기 제1 금속과 제2 금속의 합금을 전해정련하여, 상기 제1 금속과 제2 금속의 합금으로부터 제1 금속을 회수하는 전해정련 단계를 포함하는 금속 정련방법에 관한 것이다.

대표도 - 도3



(52) CPC특허분류

C25C 7/005 (2013.01)

C25C 7/025 (2013.01)

(72) 발명자

임규석

대전광역시 서구 관저북로51번길 15-16, 401호(관저동, 해오름)

최우석

대전광역시 유성구 문화원로 80, 1311호(봉명동, 봉명정한드리미아)

김완배

대전광역시 유성구 봉명로 48, 806동 2101호(원신흥동, 인스빌리베라)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711129772
과제번호	2017M2B2B1072889
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	원자력연구기반확충사업(R&D)
연구과제명	원전해체 중저준위 금속폐기물의 규제해제 수준 첨단 제염기술 개발
기 여 율	1/2
과제수행기관명	충남대학교
연구기간	2017.09.20 ~ 2022.08.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1415173441
과제번호	20010585
부처명	산업통상자원부
과제관리(전문)기관명	한국산업기술평가관리원
연구사업명	소재부품기술개발(R&D)
연구과제명	Ti 금속 소재화를 위한 독성 염불소가스 미발생형 고순도 제련기술개발
기 여 율	1/2
과제수행기관명	주식회사 케이에스엠테크놀로지
연구기간	2020.04.01 ~ 2024.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

- a) 정련하고자 하는 목적 금속인 제1 금속 또는 음극에 포함된 제2 금속과 동일한 소재인 도가니에 제3 금속의 산화물을 포함하는 전해질을 충전하는 단계;
- b) 전해질에 포함된 상기 제3 금속의 산화물을 전해환원하여, 제2 금속과 제3 금속의 합금을 제조하는 단계;
- c) 상기 전해질에 제1 금속의 산화물을 투입하고 상기 제1 금속의 산화물과 상기 제2 금속과 제3 금속의 합금이 반응하여, 상기 제1 금속이 제1 금속과 제2 금속의 합금으로 환원되는 단계; 및
- d) 고화된 상기 제1 금속과 제2 금속의 합금을 전해정련하여, 상기 제1 금속과 제2 금속의 합금으로부터 제1 금속을 회수하는 전해정련 단계;를 포함하는 금속 정련방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 전해질은,

알칼리금속 및 알칼리토금속 군에서 하나 또는 둘 이상 선택되는 금속의 할로겐화물의 용융염 및 제3 금속의 산화물을 포함하는, 금속 정련방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 a) 내지 c) 단계는 동일한 도가니 내에서 실시간으로 수행되는, 금속 정련방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 b) 및 c) 단계는 800 내지 1100℃에서 수행되는, 금속 정련방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 제3 금속과 제2 금속의 합금에서, 상기 제3 금속이 60 mol% 이상 포함되며,

상기 제1 금속과 제2 금속의 합금에서, 상기 제1 금속이 60 mol% 이상 포함되는, 금속 정련방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 금속 정련방법은

상기 b) 내지 c)단계 사이에, 상기 도가니 내부에 스컬(skull)이 형성되는 단계;를 더 포함하는 금속 정련방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 제1 금속은 Ti, Zr, Mn, Cr, Zn, Ga, Ni, Fe, Co, W 및 Ta로 이루어진 전이금속 군에서 선택되는 금속 또는 Pr, Nd 및 Dy로 이루어진 희토류 금속군에서 선택되는 어느 하나의 금속으로 제공되는, 금속 정련방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 제2 금속은 Cu, Sn, Zn, Pb, Bi, Cd 및 Fe로 이루어진 군에서 선택되는 금속으로 제공되는, 금속 정련방법.

청구항 9

제1 금속 또는 고체 금속 음극의 금속인 제2 금속과 동일한 소재인 도가니;

상기 도가니에 충전되고 제3 금속의 산화물을 포함하는 전해질;

제1 금속의 산화물을 상기 전해질에 투입하는 투입부;

상기 전해질에 침지되는 불용성 양극; 및

상기 전해질에 침지되며, 제2 금속을 포함하는 음극;을 포함하고,

상기 제1 금속과 상기 제2 금속의 합금을 제조하는, 금속 전해환원장치.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 제1 금속은 Ti, Zr, Mn, Cr, Zn, Ga, Ni, Fe, Co, W 및 Ta로 이루어진 전이금속 군에서 선택되는 금속 또는 Pr, Nd 및 Dy로 이루어진 희토류 금속군에서 선택되는 어느 하나의 금속으로 제공되는, 금속 전해환원장치.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 제1 금속이 Ti, Zr, Mn, Cr, Zn, Ga, Ni, Fe, Co, W 및 Ta로 이루어진 전이금속으로 제공되면,

상기 도가니는 상기 제1 금속과 동일한 금속으로 제조되는, 금속 전해환원장치.

청구항 12

제9항에 있어서,

상기 제2 금속은 Cu, Sn, Zn, Pb, Bi, Cd 및 Fe로 이루어진 군에서 선택되는 금속으로 제공되는, 금속 전해환원장치.

청구항 13

제10항 및 제12항에 있어서,

상기 제1 금속이 Pr, Nd 및 Dy로 이루어진 희토류 금속으로 제공되면,

상기 제2 금속을 Fe로 사용하고, 상기 도가니를 제2 금속으로 제조되는, 금속 전해환원장치.

청구항 14

제9항에 있어서,

상기 불용성 양극은 내부에 이온전도성 세라믹, 전기전도성 세라믹, Cermet 및 전도성 탄화물 세라믹 중에서 선택되는 어느 하나의 소재를 포함하는 코어층 및

상기 코어층을 감싸는 Ni 또는 Cu를 포함하는 합금층이 형성된, 금속 전해환원장치.

청구항 15

제14항에 있어서,

상기 불용성 양극에서 합금층은 상기 전해정련 과정중에 발생하는 산소와 반응하여 양극 표면에 금속 산화물 형태의 보호막을 형성하는, 금속 전해환원장치.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 금속 전해환원장치에 관한 것으로, 더욱 바람직하게는 대상 금속이 포함된 금속 산화물을 동일한 도가니 내에서 in-situ로 환원시켜 대상 금속이 포함된 제1 금속과 제2 금속의 합금을 제조하는 전해환원 장치 및 전해정련 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 전해 환원(Electrolytic reduction)이란 전해질 용액에 전류를 인가하였을 때 발생하는 이온의 이동으로 인해 대상 금속을 환원시켜 회수하는 방법을 의미한다.

[0003] 과거에는 Ti 및 Zr을 회수하기 위하여, 크롤(Kroll) 공정(미국등록특허 5,035,404)이 대표적으로 사용되었다. 하지만 크롤 공정은 의 경우 주로 탄소 소재 양극이 지속적으로 소모되며 그 결과 제련 과정에서 과량의 CO/CO₂가 배출되는 문제가 있다.

[0004] 이를 개선하기 위하여 본 발명자는 대한민국 등록특허 제10-1793471호 및 대한민국 등록특허 제10-1878652호를 통해 전해환원과 전해정련 공정을 결합하여 Zr, Ti등의 금속을 회수하는 방법을 제안하였다. 특히, 대한민국 등록특허 제10-1878652호에서는 CaCu제2 금속과 제3 금속의 합금을 이용하여 저융점 Cu-Zr합금을 제조하고, 상기 Cu-Zr합금을 전해정련하여 순수 Zr을 회수하는 방법을 발명하였다. 하지만 상기의 발명은 CaCu제2 금속과 제3 금속의 합금을 제조하는 공정과 상기 제2 금속과 제3 금속의 합금을 통해 Cu-Zr 합금을 제조하는 공정이 서로 분리되어 있다는 문제점이 있다. 이는 공정의 생산성을 감소시키며, 또한 이전 공정에서 다음 공정으로 넘어가는 중에 Zr 성분이 공기중에 산소에 의해 산화되어 순도가 감소되는 문제가 있다.

[0005] 한편, Ti을 포함하는 합금(Ti-6Al-4V)을 용해하기 위한 방안으로서 인덕션을 이용한 스킴용해 공정이 공개되어 있다 (Induction Skull Melting of Ti-6Al-4V: Process Control and Efficiency Optimization, Xabier Chamorro, Metals 2019, 9, 539). 하지만 스킴용해 공정은 도가니 부위를 강제냉각시켜 용융금속 외부에 자체 응고셀을 형성하는 방법이기 때문에 에너지 소모가 크다는 단점이 있으며, 본 발명에서와 같이 융점이 상이한 전해질, 제2 금속과 제3 금속의 합금, CuTi 용융합금 등이 공존하는 장치에서는 적용이 어렵다는 문제가 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 미국등록특허 5,035,404
(특허문헌 0002) 대한민국 등록특허 제10-1793471호
(특허문헌 0003) 대한민국 등록특허 제10-1878652호

비특허문헌

[0007] (비특허문헌 0001) (논문 0001)Induction Skull Melting of Ti-6Al-4V: Process Control and Efficiency Optimization, Xabier Chamorro, Metals 2019, 9, 539

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명은 제2 금속과 제3 금속의 합금을 제조하는 공정과, 상기 제2 금속과 제3 금속의 합금을 통해 제1 금속 산화물을 환원하여 제1 금속과 제2 금속의 합금을 제조하는 공정을 하나의 도가니를 통해 in-situ로 제조 가능한 전해환원 장치를 제공할 수 있다.

[0009] 또한, 상기 전해환원 과정에서 발생하는 제2 금속과 제3 금속의 합금 및 제1 금속과 제2 금속의 합금으로부터

도가니의 안정성을 확보하기 위하여 도가니 소재에 조성적 스킵을 형성하기 위한 공정 조건을 제공할 수 있다.

[0010] 또한 금속 산화물 형태의 제1 금속을 전해환원 및 전해정련하여 제1 금속을 회수하는 방법을 제공할 수 있다.

과제의 해결 수단

[0011] 상기와 같은 문제점을 해결하기 위하여 본 발명은 a) 정련하고자 하는 목적 금속인 제1 금속 또는 음극에 포함된 제2 금속과 동일한 소재인 도가니에 제3 금속의 산화물을 포함하는 전해질을 충전하는 단계, b) 전해질에 포함된 상기 제3 금속의 산화물을 전해환원하여, 제3 금속과 제2 금속의 합금을 제조하는 단계, c) 상기 전해질에 제1 금속의 산화물을 투입하고 상기 제1 금속의 산화물과 상기 제3 금속과 제2 금속의 합금이 반응하여, 상기 제1 금속이 제1 금속과 제2 금속의 합금으로 환원되는 단계 및 d) 고화된 상기 제1 금속과 제2 금속의 합금을 전해정련하여, 상기 제1 금속과 제2 금속의 합금으로부터 제1 금속을 회수하는 전해정련 단계를 포함하는 금속 정련방법에 관한 것이다.

[0012] 상기 실시 예에 있어서, 상기 전해질은, 알칼리금속 및 알칼리토금속 군에서 하나 또는 둘 이상 선택되는 금속의 할로겐화물의 용융염 및 제3 금속의 산화물을 포함할 수 있다.

[0013] 상기 실시 예에 있어서, 상기 b) 내지 c) 단계는 동일한 도가니 내에서 실시시간으로 수행될 수 있다.

[0014] 상기 실시 예에 있어서, 상기 b) 내지 c) 단계는 800 내지 1100℃에서 수행될 수 있다.

[0015] 상기 실시 예에 있어서, 상기 제3 금속과 제2 금속의 합금에서, 상기 제3 금속이 60 mol% 이상 포함되며, 상기 제1 금속과 제2 금속의 합금에서, 상기 제1 금속이 60 mol% 이상 포함될 수 있다.

[0016] 상기 실시 예에 있어서, 상기 금속 정련방법은 상기 b) 내지 c) 단계 사이에, 상기 도가니 내부에 스킵(skull)이 형성되는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0017] 상기 실시 예에 있어서, 상기 제1 금속은 Ti, Zr, Mn, Cr, Zn, Ga, Ni, Fe, Co, W 및 Ta로 이루어진 전이금속 군에서 선택되는 금속 또는 Pr, Nd 및 Dy로 이루어진 희토류 금속군에서 선택되는 어느 하나의 금속으로 제공될 수 있다.

[0018] 상기 실시 예에 있어서, 상기 제2 금속은 Cu, Sn, Zn, Pb, Bi, Cd 및 Fe로 이루어진 군에서 선택되는 금속으로 제공될 수 있다.

[0019] 본 발명의 또 다른 일 실시 예에 따르면, 본 발명은 제1 금속 또는 고체 금속 음극의 금속인 제2 금속과 동일한 소재인 도가니, 상기 도가니에 충전되고 제3 금속의 산화물을 포함하는 전해질, 제1 금속의 산화물을 상기 전해질에 투입하는 투입부, 상기 전해질에 침지되는 불용성 양극 및 상기 전해질에 침지되며, 제2 금속을 포함하는 음극을 포함하고, 상기 제1 금속과 상기 제2 금속의 합금을 제조하는, 금속 전해환원장치에 관한 것이다.

[0020] 상기 실시 예에 있어서, 상기 제1 금속은 Ti, Zr, Mn, Cr, Zn, Ga, Ni, Fe, Co, W 및 Ta로 이루어진 전이금속 군에서 선택되는 금속 또는 Pr, Nd 및 Dy로 이루어진 희토류 금속군에서 선택되는 어느 하나의 금속으로 제공될 수 있다.

[0021] 상기 실시 예에 있어서, 상기 제1 금속이 Ti, Zr, Mn, Cr, Zn, Ga, Ni, Fe, Co, W 및 Ta로 이루어진 전이금속으로 제공되면, 상기 도가니는 상기 제1 금속과 동일한 금속으로 제조될 수 있다.

[0022] 상기 실시 예에 있어서, 상기 제2 금속은 Cu, Sn, Zn, Pb, Bi, Cd 및 Fe로 이루어진 군에서 선택되는 금속으로 제공될 수 있다.

[0023] 상기 실시 예에 있어서, 상기 제1 금속이 Pr, Nd 및 Dy로 이루어진 희토류 금속으로 제공되면, 상기 제2 금속을 Fe로 사용하고, 상기 도가니를 제2 금속으로 제조될 수 있다.

[0024] 상기 실시 예에 있어서, 상기 불용성 양극은 내부에 이온전도성 세라믹, 전기전도성 세라믹, Cermet 및 전도성 탄화물 세라믹 중에서 선택되는 어느 하나의 소재를 포함하는 코어층 및 상기 코어층을 감싸는 Ni 또는 Cu를 포함하는 합금층이 형성될 수 있다.

[0025] 상기 실시 예에 있어서, 상기 불용성 양극에서 합금층은 상기 전해정련 과정중에 발생하는 산소와 반응하여 양극 표면에 금속 산화물 형태의 보호막을 형성할 수 있다.

발명의 효과

[0026] 본 발명의 제2 금속과 제3 금속의 합금과 제1 금속과 제2 금속의 합금을 동일한 도가니 내에서 실시간으로 제조함으로써, 제1 금속과 제2 금속의 합금의 생산성을 향상시키고, 순도를 크게 증가시킬 수 있는 효과가 있다.

[0027] 또한, 전해환원 과정에서 도가니 내면에 조성적 스컬을 형성시켜 도가니와 제2 금속과 제3 금속의 합금 또는 도가니와 제1 금속과 제2 금속의 합금 사이의 반응을 억제하여 도가니의 안정성을 향상할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0028] 도 1은 본 발명의 실시 예에 따라 제조된 양극의 전해환원 시간에 따른 질량 손실율을 나타낸 그래프이다.

도 2는 본 발명의 실시 예에 따른 전해정련 장치를 설명하기 위한 도면이다.

도 3은 본 발명의 실시 예에 따른 금속 정련방법을 구체적으로 설명하기 위한 도면이다.

도 4는 본 발명의 실시 예에 따른 도가니의 안정성 유지를 위한 CuCa내 Ca의 농도 범위를 한정하기 위한 Gibbs free energy (ΔG) 계산 결과를 나타내는 그래프이다.

도 5는 비교예 1로 제조한 제1 금속과 제2 금속의 합금의 단면을 SEM으로 촬영한 사진이다.

도 6은 실시예 1로 제조한 제1 금속과 제2 금속의 합금의 단면을 SEM으로 촬영한 사진이다.

도 7은 양극재 내 Ta 조성에 따른 도가니의 안정성을 비교하기 위한 도가니 단면 사진이다.

도 8은 조성적 스컬 라인(Compositional skull line)을 설명하기 위한 사진이다.

도 9는 환원제 내 Ca 조성의 따른 도가니의 안정성을 비교하기 위한 도가니 단면 사진이다.

도 10은 환원제 내 Ca 조성의 따른 도가니의 안정성을 비교하기 위한 도가니 정면 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0029] 이하 본 발명에 따른 금속 정련방법 및 금속 전해환원장치에 대하여 상세히 설명한다. 다음에 소개되는 도면들은 당업자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 예로서 제공되는 것이다. 따라서, 본 발명은 이하 제시되는 도면들에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있으며, 이하 제시되는 도면들은 본 발명의 사상을 명확히 하기 위해 과장되어 도시될 수 있다. 이때, 사용되는 기술 용어 및 과학 용어에 있어서 다른 정의가 없다면, 이 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 통상적으로 이해하고 있는 의미를 가지며, 하기의 설명 및 첨부 도면에서 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있는 공지 기능 및 구성에 대한 설명은 생략한다.

[0031] 본 발명의 일 실시예는 금속 전해환원장치에 관한 것으로, 구체적으로는 도가니, 가열부, 투입부, 불용성 양극 및 음극을 포함하여 전해정련에 사용하기 위한 제1 금속과 제2 금속의 합금을 제조할 수 있다.

[0032] 본 발명에서 제1 금속과 제2 금속의 합금은, 후술할 전해정련 과정에서 양극재로 작용하는 합금을 의미한다. 실시 예에 따르면, 상기 제1 금속은 전해정련을 통해 획득할 목적 금속을 의미하며, 상기 제2 금속은 제1 금속의 표준환원전위보다 양의 표준환원전위를 갖는 금속을 의미한다. 상기 표준환원전위 차이로 인하여, 제1 금속과 제2 금속의 합금 제조 시, 제1 금속의 표준환원전위 값을 양의 방향으로 이동시켜, 전해 환원으로 제조되는 제1 금속과 제2 금속의 합금의 생산성을 향상시킬 수 있다.

[0033] 실시 예에 따르면, 상기 제1 금속은 Ti, Zr, Mn, Cr, Zn, Ga, Ni, Fe, Co, W 및 Ta로 이루어진 전이금속 군에서 선택되는 어느 하나의 금속 또는 Pr, Nd 및 Dy로 이루어진 희토류 금속군에서 선택되는 어느 하나의 금속으로 제공될 수 있으나 이에 한정되지 않으며 여기에 기록되지 않은 다른 전이금속 또는 다른 희토류 금속으로 제조될 수 있다.

[0034] 실시 예에 따르면, 상기 제2 금속은 Cu, Sn, Zn, Pb, Bi, Cd 및 Fe로 이루어진 금속군에서 선택되는 금속으로 제공될 수 있으나 이에 한정되지 않는다. 다만, 상기 제1 금속과 제2 금속은 서로 다른 금속이며, 동일한 금속을 사용할 수 없다.

[0035] 만약, 상기 제1 금속을 Ti, 제2 금속을 Cu로 선택되는 경우, 상기 제1 금속과 제2 금속의 합금은 TiCu로 제조될 수 있다. 이하, 본 명세서는 상기 제1 금속이 Ti, 제2 금속이 Cu, 상기 제1 금속과 제2 금속의 합금이 TiCu

인 것을 예를 들어 설명하나 이에 한정되지 않으며, 앞서 언급한 제1 금속 및 제2 금속의 조합을 통해 다른 조성의 제1 금속과 제2 금속의 합금이 제조될 수 있음은 자명하다.

[0036] 본 발명의 또 다른 일 실시 예는 제1 금속의 산화물에서 고순도의 제1 금속을 회수하는 금속 정련방법에 관한 것이다. 상기 금속 정련 방법은 a) 정련하고자 하는 목적 금속인 제1 금속 또는 음극에 포함된 제2 금속과 동일한 소재인 도가니에 제3 금속의 산화물을 포함하는 전해질을 충전하는 단계, b) 전해질에 포함된 상기 제3 금속의 산화물을 전해환원하여, 제3 금속과 제2 금속의 합금을 제조하는 단계, c) 상기 전해질에 제1 금속의 산화물을 투입하고 상기 제1 금속의 산화물과 상기 제3 금속과 제2 금속의 합금이 반응하여, 상기 제1 금속이 제1 금속과 제2 금속의 합금으로 환원되는 단계 및 d) 고화된 상기 제1 금속과 제2 금속의 합금을 전해정련하여, 상기 제1 금속과 제2 금속의 합금으로부터 제1 금속을 회수하는 전해정련 단계를 포함할 수 있다.

[0037] 이 과정에서 상기 b) 내지 c) 단계는 동일한 도가니 내에서 실시간으로 수행될 수 있다. 이를 통해 본 발명은, 상기 제1 금속과 제2 금속의 합금을 동일한 도가니 내에서 in-situ로 제조함으로써, 상기 제1 금속과 제2 금속의 합금이 제조 과정에서 상기 제1 금속이 공기중 산소와 접촉하여 산화되는 것을 방지하고, 상기 제1 금속과 제2 금속의 합금에서 제1 금속의 순도를 크게 향상할 수 있다.

[0038] 또한, 상기 제1 금속과 제2 금속의 합금을 전해정련하여, 99.99% 이상의 순도를 갖는 제1 금속을 회수할 수 있다.

[0039] 이상 본 발명의 실시예에 대해 간략하게 설명하였다. 이하 도 1을 참조하여 본 발명의 실시 예에 따른 금속 전해환원장치에 대하여 설명한다.

[0040] 도 1은 본 발명의 실시 예에 따른 전해환원 장치를 설명하기 위한 도면이다.

[0041] 도 1을 참조하면, 본 발명의 실시 예에 따른 전해환원 장치(100)은 도가니(110), 투입부(120), 불용성 양극(130), 음극(150), 가열부(170), 전원부(190) 및 기준전극(미도시)을 포함할 수 있다. 더욱 상세하게 설명하면, 상기 도가니(110)의 상부에는 투입부(120)가 형성될 수 있으며, 상기 도가니(110)의 내부에는 불용성 양극(130), 음극(150) 및 기준전극이 포함될 수 있다. 상기 도가니(110)의 하부 또는 측면부에는 상기 도가니(110) 내부의 전해질을 가열하는 가열부(170)가 위치할 수 있다. 마지막으로, 상기 불용성 양극(130) 및 음극(150)과 연결되어 전류를 인가시키는 전원부(190)가 포함될 수 있다.

[0042] 상술한 전해환원 장치(100)을 통해 본 발명은 상기 투입부(120)로부터 투입되는 제1 금속(M1)과 상기 음극을 형성하는 제2 금속(M2)을 전해환원하여 제1 금속(M1)과 제2 금속(M2)의 합금을 제조할 수 있다.

[0043] 상기 도가니(110)는 내부에 소정의 공간이 형성되어 있으며, 상기 공간에 전해질(MS), 더욱 바람직하게는 용융염 전해질(Molten salt; MS)이 충전될 수 있다.

[0044] 실시 예에 따르면, 상기 용융염 전해질(MS)은 알칼리금속 및 알칼리토금속 군에서 하나 또는 둘 이상 선택되는 금속의 할로겐화물의 용융염과 제3 금속의 산화물이 혼합될 수 있다.

[0045] 구체적으로 상기 할로겐화물의 용융염은 LiCl, NaCl, KCl, RbCl, CsCl, FrCl, BeCl₂, MgCl₂, CaCl₂, SrCl₂, BaCl₂ 및 RbCl₂ 로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상의 염화물, LiF, NaF, KF, RbF, CsF, FrF, BeF₂, MgF₂, CaF₂, SrF₂, BaF₂ 및 RaF₂ 로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상의 불화물일 수 있으며, 또는 상기 염화물과 상기 불화물을 혼합한 용융염으로 제공될 수 있다.

[0046] 상기 제3 금속은 상기 할로겐화물의 용융염에 금속 산화물 형태로 혼합되는 금속을 의미하며, 더욱 바람직하게는 알칼리 금속 또는 알칼리토 금속으로 제공될 수 있다.

[0047] 실시 예에 따르면, 상기 제3 금속은 상기 제2 금속(M2)과 공정 점(eutectic point)을 갖는 금속으로 제공될 수 있다. 상기 공정 점으로 인하여 제2 금속과 제3 금속의 합금(M2+M3)은, 상기 제2 금속과 제3 금속의 융점보다 낮은 온도에서 반응하여 합금화된 액상 상태로 존재할 수 있다.

[0048] 또한, 상기 제2 금속과 제3 금속의 합금(M2+M3)은 상기 전해질보다 상대적으로 더 큰 밀도를 가져 스스로 도가니 바닥에 드롭(drop)될 수 있다. 이를 통해, 제2 금속과 제3 금속의 합금(M2+M3)이 외부로 노출되어 오염되는 것을 방지하고, 도가니 바닥에 위치시킬 수 있다.

[0049] 실시 예에 따르면, 상기 제3 금속은 CaO, BaO, SrO, Li₂O, Na₂O, Cs₂O 및 K₂O, 형태로 전해질에 포함될 수 있다.

- [0050] 실시 예에 따르면, 상기 도가니(110)는 상기 제1 금속(M1) 또는 제2 금속(M2)과 동일한 재질로 제조될 수 있다.
- [0051] 구체적으로, 상기 제1 금속(M1)이 Ti, Zr, Mn, Cr, Zn, Ga, Ni, Fe, Co, W 및 Ta로 이루어진 전이금속으로 제공되면, 상기 도가니는 상기 제1 금속과 동일한 금속으로 제조될 수 있다.
- [0052] 또는, 상기 제1 금속(M1)이 Pr, Nd 및 Dy로 이루어진 희토류 금속으로 제공되면, 상기 제2 금속을 Fe로 사용하고, 상기 도가니를 제2 금속으로 제조될 수 있다.
- [0053] 만약 상기 도가니(110)가 상기 제1 금속(M1) 또는 제2 금속(M2)이 아닌 제3의 금속으로 제조되는 경우, 상기 도가니(110)의 성분이 상기 제2 금속과 제3 금속의 합금(M2+M3) 또는 제1 금속과 제2 금속의 합금(M1+M2)에 포함되어 순도가 감소될 수 있다. 또는 상기 도가니가 제1 금속과 제2 금속의 합금(M1+M2)에 의해 용해되어 도가니(110)가 손상되는 현상이 발생할 수 있다.
- [0054] 이를 방지하기 위해 본 발명은 상기 도가니(110)를 상기 제1 금속(M1) 또는 제2 금속(M2)과 동일한 소재로 제조하여 상기 도가니(110)의 안정성을 확보할 수 있다. 구체적으로 본 발명은 상기 도가니(110)를 상기 제1 금속(M1) 또는 제2 금속(M2)과 동일한 소재로 제조하고, 상기 제1 금속과 제2 금속의 합금(M1+M2) 및 제2 금속과 제3 금속의 합금(M2+M3) 내에 성분조성을 제한하여, 상기 제1 금속과 제2 금속의 합금(M1+M2) 및 제2 금속과 제3 금속의 합금(M2+M3)의 활동도를 감소시킬 수 있다. 이를 통해 본 발명은 상기 제1 금속과 제2 금속의 합금(M1+M2)의 오염을 방지하는 동시에, 상기 제1 금속과 제2 금속의 합금(M1+M2) 및 제2 금속과 제3 금속의 합금(M2+M3)에 의해 도가니가 용해되는 현상을 방지할 수 있다.
- [0055] 이 과정에서 본 발명은 상기 도가니(110) 내면에 조성적 스킵(Compositional skull; CS)을 형성하여 상기 도가니(110)와 제1 금속과 제2 금속의 합금(M1+M2) 또는 상기 도가니(110)와 제2 금속과 제3 금속의 합금(M2+M3)가 반응하는 것을 방지할 수 있다. 상기 제1 금속과 제2 금속의 합금(M1+M2) 및 제2 금속과 제3 금속의 합금(M2+M3)의 활동도를 감소시키는 방법과 조성적 스킵을 생성하는 조건에 대해서는 후술하도록 한다.
- [0056] 상기 불용성 양극(130)은 이온전도성 세라믹, 전기전도성 세라믹, Cermet 및 전도성 탄화물 세라믹 중에서 선택되는 어느 하나의 소재를 포함하는 코어층 및 상기 코어층을 감싸는 합금층이 형성될 수 있다.
- [0057] 실시 예에 따르면, 상기 합금층은 Ni 또는 Cu를 포함하는 합금으로 제공될 수 있으며, 상기 합금층은 전해 환원 과정에서 발생하는 산소와 반응하여 양극 표면에 금속 산화물 형태의 보호막을 형성하여 상기 코어층을 보호할 수 있다. 또한 전해질 내에 발생하는 산소를 지속적으로 제거하여 전해질 내 제3 금속의 산화물양을 감소시킬 수 있다. 그 결과 전해질에 포함되는 제3 금속의 재순환을 유도하여 전해질의 사용량을 감소시킬 수 있다.
- [0058] 이상 본 발명의 실시 예에 따른 금속 전해환원장치(100)의 구성을 설명하였다. 이하, 본 발명의 실시 예에 따른 금속 전해정련장치(200)의 구성을 설명한다.
- [0060] 도 2는 본 발명의 실시 예에 따른 전해정련 장치를 설명하기 위한 도면이다.
- [0061] 도 2를 참조하면, 본 발명의 실시 예에 따른 금속 전해정련장치(200)는 도가니(210), 양극(230), 음극(250), 기준전극(270) 및 일정전위기(potentiostant, 290)을 포함할 수 있다.
- [0062] 상기 도가니(210)는 상기 전해환원장치(100)의 도가니(110)와는 다른 별도의 도가니를 의미한다. 또한, 상기 전해환원장치(100)의 도가니(110)와는 다르게 제1 금속(M1) 또는 제2 금속(M2)으로 한정되지 않으며, 기 공지된 전해환원장치에서 통상적으로 사용되는 소재로 제조될 수 있다. 예를 들어, 상기 전해정련장치(200)의 도가니(210)는 알루미나(Al_2O_3)로 제조될 수 있으나 이에 한정되지 않는다.
- [0063] 상기 도가니(210) 내에는 상기 알칼리금속 및 알칼리토금속 군에서 하나 또는 둘 이상 선택되는 금속의 할로젠 화물이 용융된 용융염이 포함될 수 있다. 바람직하게는 전해질은 Li, Na, K, Rb 및 Cs를 포함하는 알칼리금속 및 Mg, Ca, Sr 및 Ba를 포함하는 알칼리토금속 군에서 하나 또는 둘 이상 선택되는 금속의 할로젠화물이 용융된 용융염이 포함될 수 있으며, 더욱 바람직하게는 LiCl, KCl, SrCl₂, CsCl, NaCl, LiF, KF, SrF₂, CsF, CaF₂ 및 NaF에서 선택되는 하나 또는 둘 이상의 용융염으로 선택될 수 있다.
- [0064] 상기 양극(230)은 상기 전해환원장치(100)에서 제조된 제1 금속과 제2 금속의 합금(M1+M2)로 제공될 수 있다. 더욱 바람직하게는 액상의 제1 금속과 제2 금속의 합금(M1+M2)을 냉각하여 고화된 양극재로 제공될 수 있다.
- [0065] 실시 예에 따르면, 상기 냉각은 20℃/min 이하의 온도로 서냉될 수 있다. 상기 냉각 속도가 20℃/min을 초과하

면 과냉으로 인하여 제1 금속과 제2 금속의 금속간 화합물로 이루어진 상이 충분히 형성되지 못할 수 있으며, 상의 면적이 감소하여 제2 금속으로 이루어진 상에 의해 갇힐 수 있다. 다만, 상기 냉각 속도가 1℃/min 미만이면, 냉각 시간이 지나치게 증가하여 생산성이 감소될 수 있다. 이러한 이유로, 상기 냉각은 20℃/min 이하의 온도로 서냉되는 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 1 내지 18℃/min으로 수행될 수 있다.

[0066] 상기 음극(250) 및 기준전극(270)은 기 공지된 전해환원장치에서 통상적으로 사용되는 소재로 제조될 수 있다. 예를 들어, 상기 음극(250)은 스테인레스 스틸, 기준전극(270)은 텅스텐(W) 등이 사용될 수 있다.

[0067] 이상 본 발명의 실시 예에 따른 금속 전해정련장치(200)의 구성을 설명하였다. 이하, 본 발명의 실시 예에 따른 금속 정련방법을 구체적으로 설명한다.

[0068] 도 3은 본 발명의 실시 예에 따른 금속 정련방법을 구체적으로 설명하기 위한 도면이고, 도 4는 본 발명의 실시 예에 따른 도가니의 안정성 유지를 위한 Cu-Ca 내 Ca의 농도 범위를 한정하기 위한 Gibbs free energy (ΔG) 계산 결과를 나타내는 그래프이다.

[0069] 실시 예에 따르면, 상기 전해정련 방법은 a) 정련하고자 하는 목적 금속인 제1 금속 또는 음극에 포함된 제2 금속과 동일한 소재인 도가니에 제3 금속의 산화물을 포함하는 전해질을 충전하는 단계, b) 전해질에 포함된 상기 제3 금속의 산화물을 전해환원하여, 제3 금속과 제2 금속의 합금을 제조하는 단계, c) 상기 전해질에 제1 금속의 산화물을 투입하고 상기 제1 금속의 산화물과 상기 제3 금속과 제2 금속의 합금이 반응하여, 상기 제1 금속이 제1 금속과 제2 금속의 합금으로 환원되는 단계 및 d) 고화된 상기 제1 금속과 제2 금속의 합금을 전해정련하여, 상기 제1 금속과 제2 금속의 합금으로부터 제1 금속을 회수하는 전해정련 단계를 포함할 수 있다.

[0070] 실시 예에 따르면, 상기 a) 내지 c) 단계는 상기 전해환원장치(100)에서 수행될 수 있으며, 상기 d) 단계는 상기 전해정련장치(200)에서 수행될 수 있다. 상기 전해환원장치(100)에서 수행되는 a) 내지 c) 단계는 동일한 도가니 내에서 실시간으로 수행될 수 있다. 다시 말해, 상기 전해환원 방법은 in-situ로 수행될 수 있다.

[0071] 상기 a) 단계에서는 도가니에 전해질을 충전할 수 있다. 이때, 상기 전해질은 알칼리금속 및 알칼리토금속 군에서 하나 또는 둘 이상 선택되는 금속의 할로겐화물의 용융염에 제3 금속의 산화물을 혼합한 용액을 의미한다.

[0072] 실시 예에 따르면, 상기 제3 금속의 산화물은 전해질의 총 중량을 기준으로 0.1 내지 25% 포함될 수 있다.

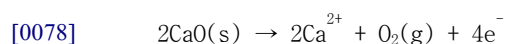
[0073] 실시 예에 따르면, 상기 도가니는 상기 제1 금속 또는 제2 금속과 동일한 재질로 제조될 수 있다. 예를 들어, 상기 제1 금속(M1)이 전이금속이면, 상기 도가니는 상기 제1 금속과 동일한 금속으로 제조될 수 있으며, 상기 제1 금속이 희토류 금속으로 제공되면, 상기 도가니 및 음극이 Fe로 제조될 수 있다.

[0074] 상기 b) 단계에서는 전해질에 포함된 상기 제3 금속의 산화물을 전해환원하여, 제3 금속과 제2 금속의 합금을 제조할 수 있다.

[0075] 앞서 설명한 바와 같이 상기 제2 금속과 상기 제3 금속은 공정 점(eutectic point)을 가짐에 따라, 제2 금속과 제3 금속의 용융점 이하의 온도에서 제2 금속과 제3 금속의 합금이 제조될 수 있다. 상기 제2 금속과 제3 금속의 합금은 액체 상태로 음극 표면에 환원 전착되어 상기 도가니 바닥에 액상 형태로 드립될 수 있다.

[0076] 구체적인 일 예로 상기 제2 금속이 Cu, 상기 제3 금속이 Ca인 경우, 하기 관계식 1에 따라 환원 반응이 발생하여 제2 금속과 제3 금속의 합금을 제조할 수 있다.

[0077] [관계식 1]



[0080] 상기 관계식 1에서 전해질 속에 포함되어 있던 CaO가 전해환원되어 Ca^{2+} 와 O_2 로 분리되고, 상기 Ca^{2+} 가 음극의 Cu와 반응하여 액체 상태의 CaCu가 형성될 수 있다. 또한, 반응 과정에서 생성된 산소는 불용성 양극의 Ni 또는 Cu의 합금층과 반응하여 상기 양극 표면에 NiO 또는 CuO 형태의 전도성 산화물 보호막이 형성될 수 있다.

[0081] 즉, 상기 관계식 1을 통해 전해환원 장치는 제2 금속과 제3 금속의 합금을 생성함과 동시에 양극 표면을 NiO 또는 CuO 형태의 전도성 산화물 보호막을 형성함으로써, 상기 양극의 내구도와 밀도를 향상시켜 양극의 질량손실을 줄일 수 있다.

- [0082] 상기 c) 단계에서는 전해질에 제1 금속의 산화물을 투입하고, 상기 제2 금속과 제3 금속의 합금으로, 상기 제1 금속의 산화물을 환원시켜 제1 금속과 제2 금속의 합금을 제조할 수 있다.
- [0083] 상기 c) 단계에서 상기 제1 금속은 금속 산화물 형태, 예를 들어, 상기 제1 금속이 Ti, Zr 등과 같은 전이금속이면 TiO_2 , ZrO_2 의 형태로 전해질에 투입될 수 있으며, 상기 제1 금속이 Nd 및 Dy 등의 희토류 금속이면 Nd_2O_3 , Dy_2O_3 의 형태로 전해질에 투입될 수 있다.
- [0084] 이 후, 상기 b) 단계에서 제조한 제2 금속과 제3 금속의 합금이 환원제로 작용하여 금속 산화물 형태로 투입된 제1 금속을 환원시켜 제1 금속과 제2 금속의 합금을 제조할 수 있다. 구체적으로 상기 제1 금속을 포함하는 금속 산화물이 TiO_2 이고, 상기 제2 금속과 제3 금속의 합금이 CaCu인 경우, 하기 관계식 2에 따라 환원 반응이 발생될 수 있다.
- [0085] [관계식 2]
- [0086] $TiO_2(s) + 2CaCu(l) \rightarrow TiCu(l) + CaO(l)$
- [0087] 상기 관계식 2에서 액체 금속 형태로 존재하는 CuCa 환원제가 TiO를 환원시켜 CuTi를 제조하고, 잔류한 CaO는 전해질에 다시 포함되어 전해질 내의 제3 금속의 농도를 일정 수준으로 유지시킬 수 있다.
- [0088] 하지만 이 과정에서 상기 제2 금속과 제3 금속의 합금(CuCa) 및 제1 금속과 제2 금속의 합금(CuTi)이 도가니가 반응하여 도가니의 성분이 제1 금속과 제2 금속의 합금(CuTi)을 오염시켜 제1 금속의 순도가 감소할 수 있다. 또한, 상기 도가니가 CuCa 및 CuTi와 반응하여 도가니가 용융되어 손상될 수 있다.
- [0089] 이에, 도가니의 건정성을 확보하고, 도가니가 제1 금속과 제2 금속의 합금과 반응하는 것을 방지하기 위해 본 발명은 상기 제2 금속과 제3 금속의 합금 및 제1 금속과 제2 금속의 합금의 활동도(Activity)를 열역학 모듈을 통해 분석하여, 상기 제2 금속과 제3 금속의 합금 및 제1 금속과 제2 금속의 합금의 활동도를 적정 수준으로 감소시킬 수 있는 몰농도의 범위를 산출할 수 있다.
- [0090] 도 4를 참조하면, 상기 제1 금속이 Ti, 제2 금속이 Cu, 제3 금속이 Ca인 경우, CuCa 제2 금속과 제3 금속의 합금 내 Ca가 60 mol% 이상인 경우 Gibbs free energy (ΔG)가 CuTi 전 영역에서 양의 값을 가져 Ti도가니가 불용성 도가니로서 사용될 수 있다.
- [0091] 다시 말해, 본 발명은 상기 제2 금속 및 제3 금속의 몰수를 하기 관계식 3과 같이 조절하여 도가니와 반응을 억제할 수 있다. 그 결과 전해환원 과정에서 제2 금속과 제3 금속의 합금 및 제1 금속과 제2 금속의 합금과 도가니가 반응하여 도가니가 용융되지 않도록 제어할 수 있다.
- [0092] [관계식 3]
- [0093] $Cu_{2-x}Ca_{4x} + (2x)TiO_2 = Cu_{2-x}Ti_{2x} + (4x)CaO$
- [0094] (상기 관계식 2에서, x는 $0.7 < x < 2$ 를 만족하는 정수이다)
- [0095] 상기 관계식 3를 참조하면, 상기 x가 0.7 이하이면, CuCa 제2 금속과 제3 금속의 합금에서 Ca의 농도가 70 mol% 이상으로 증가하게 된다. CuCa 제2 금속과 제3 금속의 합금에서 Ca의 농도가 60 mol% 이상인 상태에서는 상대적으로 Cu의 활동도가 충분히 낮아 Cu의 반응을 억제할 수 있다.
- [0096] 다시 말해, 상기 CuCa 제2 금속과 제3 금속의 합금에서 Ca의 농도가 60 mol% 이상, 더욱 바람직하게는 70 mol% 이상이면, Cu의 활동도가 낮아져 도가니와 반응하는 것을 방지할 수 있다.
- [0097] 한편, 상기 x가 0.7 이하이면 상기 CuTi 제1 금속과 제2 금속의 합금은 60 mol% 이상의 Ti를 가질 수 있다. 상기 제1 금속과 제2 금속의 합금에서도 상기 Ti가 60 mol% 이상인 상태에서는 상대적으로 Cu의 활동도가 충분히 낮아 Cu의 반응을 억제할 수 있다. 다시 말해, 상기 CuTi 제1 금속과 제2 금속의 합금에서 Ti의 농도가 60 mol% 이상, 더욱 바람직하게는 70 mol% 이상이면, Cu의 활동도가 낮아져 도가니와 반응하는 것을 방지할 수 있다.
- [0098] 상기 제1, 제2 및 제3 금속의 조성을 바꾸어 실험한 결과, 상기 제2 금속과 제3 금속의 합금은 상기 제3 금속을 60 mol% 이상 포함할 수 있으며, 상기 제1 금속과 제2 금속의 합금은 상기 제1 금속을 60 mol% 이상 포함할 수 있다는 것을 확인하였다.
- [0099] 아울러, 상기 관계식 3을 만족하는 경우, 도가니 내부에 CuTi 재료의 스칼(Skull)이 형성될 수 있다. 그 결과

상기 스컬이 상기 도가니 내부를 감싸 액체 상태의 제2 금속과 제3 금속의 합금 또는 액체 상태의 제1 금속과 제2 금속의 합금이 상기 도가니와 직접 맞닿는 것을 방지할 수 있다. 다시 말해, 상기 CuTi의 스컬층이 상기 도가니의 내면을 감싸 상기 제1 금속과 제2 금속의 합금 또는 제2 금속과 제3 금속의 합금이 도가니와 반응하여 도가니를 용융하는 것을 방지할 수 있다. 이하, 상기 관계식 3을 만족하는 조성에 따라 형성된 스컬을 조성적 스컬(Compositional skull)이라 정의하며, 상기 조성적 스컬이 형성된 면을 조성적 스컬 라인(Compositional skull line)으로 정의한다.

- [0100] 만약 상기 제1 금속을 전이금속이 아닌 Pr, Nd 및 Dy로 이루어진 희토류 금속이면, 상기 제2 금속을 Fe로 선택하고, 상기 음극 및 도가니를 Fe로 제조하면, 상기 전이금속과 같은 조건에서 도가니 내부에 조성적 스컬을 형성할 수 있다. 다시 말해, 상기 제1 금속이 희토류, 제2 금속이 Fe이면, 제2 금속과 제3 금속의 합금에서 제3 금속이 60 mol% 이상, 상기 제1 금속과 제2 금속의 합금에서 제1 금속이 60 mol% 이상 포함되면 도가니 내부에 조성적 스컬을 형성하여 도가니를 보호할 수 있다.
- [0101] 실시 예에 따르면, 상기 관계식 2 또는 관계식 3에서 생성되는 CaO는 전해질에 재용해되어 상기 관계식 1에 따라 전해환원 될 수 있으나, 상기 CaO의 농도가 3 mol% 이상으로 증가할 경우, CaCu 제2 금속과 제3 금속의 합금이 TiO를 환원하는 속도를 감소시켜 상기 제1 금속과 제2 금속의 합금의 생성을 방해할 수 있다. 이를 방지하기 위해 불용성 양극에서 CaO를 지속적으로 분해하여 3 mol% 이하로 유지시킬 수 있다.
- [0102] 실시 예에 따르면, 상기 b) 및 c) 단계, 또는 a) 내지 c) 단계는 800 내지 1100℃에서 수행될 수 있다. 상기 b) 및 c) 단계가 800℃ 미만이면, 상기 Ca의 활동도가 감소하여 제2 금속과 제3 금속의 합금 내 제3 금속의 mol%가 감소되고, 제2 금속의 mol%가 증가할 수 있다. 이 경우, 상기 제2 금속과 제3 금속의 합금 내 제2 금속이 제1 금속으로 제조된 도가니와 반응하여 도가니를 용융시킬 수 있다.
- [0103] 반대로 1100℃를 초과하면, 상기 Ti의 활동도가 감소하여 제1 금속과 제2 금속의 합금 내 제1 금속의 mol%가 감소되고, 제2 금속의 mol%가 증가하여 제1 금속과 제2 금속의 합금 내 제2 금속이 도가니와 반응하여 용융시킬 수 있다.
- [0104] 이러한 이유로 상기 b) 및 c) 단계는 800 내지 1100℃, 더욱 바람직하게는 900 내지 1000℃에서 수행될 수 있다.
- [0105] 마지막으로 d) 단계는 제1 금속과 제2 금속의 합금을 전해정련하여, 상기 제1 금속과 제2 금속의 합금으로부터 제1 금속을 회수할 수 있다.
- [0106] 상기 d) 단계는 a) 내지 c) 단계와는 다르게, 전해정련장치에서 수행될 수 있다. 상기 전해정련장치에 대한 설명은 생략하도록 한다.
- [0107] 실시 예에 따르면, 상기 d) 단계는 600 내지 800℃에서 10 내지 500mA/cm²의 전류밀도를 가하여 전해정련을 수행할 수 있다. 이 때, 전해정련의 온도 및 시간은 하나의 예시를 위해 기재되었을 뿐 이에 한정되는 것이 아니며, 통상의 기술자의 판단에 의해 변형되어 적용할 수 있다. 또한, 상기 전해정련은 1 내지 20시간동안 수행할 수 있다.
- [0108] 이상 본 발명의 실시 예에 따른 금속 정련방법 및 금속 전해환원장치에 대해 설명하였다. 본 명세서에서는 상기 제1 금속을 Ti, 제2 금속을 Cu 및 제3 금속을 Ca인 것을 예를 들어 설명하였으나 이에 한정된 것이 아니며, 제1 내지 제3 금속을 명세서에 기재한 다른 금속으로 바꾸어도 무방하다. 예를 들어, 상기 제1 금속이 Zr인 경우에도 Ti과 동일한 과정을 통해 제1 금속과 제2 금속의 합금으로 제조될 수 있다.
- [0110] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 보다 구체적으로 설명하고자 한다. 다만, 하기의 실시예는 본 발명을 예시하여 보다 상세하게 설명하기 위한 것일 뿐, 본 발명의 권리범위를 한정하기 위한 것이 아니라는 점에 유의할 필요가 있다. 본 발명의 권리범위는 특허청구범위에 기재된 사항과 이로부터 합리적으로 유추되는 사항에 의해 결정되는 것이기 때문이다.
- [0111] 가. 도가니로 인한 제1 금속과 제2 금속의 합금의 오염여부 실험
- [0112] 도가니 재질에 의하여 제1 금속과 제2 금속의 합금의 상태를 비교하기 위하여 아래와 같은 실시예와 비교예를 준비하였다.
- [0113] [실시예 1]

[0114] CaO를 5 중량%로 함유하는 CaCl_2 전해질을 준비하였다. 상기 전해질을 Grade 2 등급의 Ti(순도 99% 이상 Ti)로 제조한 도가니에 장입하고 불용성 양극, 음극 및 기준전극을 연결하였다. 이 때, 불용성 양극은 30 중량%의 Ti-C Cermet과 잔부의 NiO의 합금층을 포함하는 소재로 사용하였으며, 음극은 Cu 30g을, 기준전극은 텅스텐을 사용하였다.

[0115] 이 후, 도가니를 900℃로 가열한 상태에서 500mA/cm²의 전류밀도, 음극 전위는 텅스텐 환원 전위 대비 -1.3~-1.5V인 상태로 전해환원을 수행하여 CaCu를 생산하였다. 아울러, CaCu를 생산하는 동안 투입구를 통해 평균 입자크기 4.5 μm 의 TiO_2 를 전해질에 투입하여 동일한 도가니 내에서 TiCu를 제조하였다.

[0116] [실시예 2]

[0117] 도가니를 순도 99% 이상의 Zr으로 제조하고, 전해환원 중 투입구를 통해 ZrO_2 를 전해질에 투입한 것 외 모든 과정을 실시예 1과 동일하게 수행하였다.

[0118] [비교예 1]

[0119] 도가니를 순도 99% 이상의 Mo으로 제조한 것 외 모든 과정을 실시예 1과 동일하게 수행하였다.

[0120] 상기 실시예 1, 실시예 2 및 비교예 1에 따라 12시간동안 전해환원을 수행하여 TiCu 또는 ZrCu로 이루어진 제1 금속과 제2 금속의 합금을 제조한 후, 제1 금속과 제2 금속의 합금의 단면을 잘라, 단면의 성분을 분석하여 제1 금속과 제2 금속의 합금의 오염 여부를 판단하였다.

[0121] 구체적으로 도 5는 비교예 1로 제조한 제1 금속과 제2 금속의 합금의 단면을 SEM으로 촬영한 사진이고, 도 6은 실시예 1로 제조한 제1 금속과 제2 금속의 합금의 단면을 SEM으로 촬영한 사진이고, 표 1은 실시예 1, 2 및 비교예 1에 따라 제조된 제1 금속과 도가니 소재 간 오염 발생 여부를 정리한 표이다.

[0122] 상기 SEM은 Jeol사의 JP/JSM-7000F 전계방사형주사전자현미경을 사용하였다.

표 1

	제1 금속	도가니 소재	오염 발생
실시예 1	Ti	Ti	X
실시예 2	Zr	Zr	X
비교예 1	Ti	Mo	O

[0124] 상기 표 1을 참조하면, 제1 금속과 동일한 소재로 도가니를 제조한 실시예 1과 실시예 2는 TiCu 또는 ZrCu로 이루어진 제1 금속과 제2 금속의 합금과 도가니가 반응하지 않아 제1 금속과 제2 금속의 합금에 오염이 발생하지 않았다. 반면에 제1 금속과 다른 소재의 도가니로 제조한 비교예 1은 도가니와 제1 금속과 제2 금속의 합금이 반응하여 도가니의 성분이 제1 금속과 제2 금속의 합금에 포함되었다. 그 결과 상기 제1 금속과 제2 금속의 합금이 오염된 것을 확인하였다.

[0127] 도 5를 참조하면, 비교예 1로 제조한 제1 금속과 제2 금속의 합금은 성분이 균일하게 혼합되지 못하고 일부 영역에 Mo가 포함되어 두개의 영역으로 나뉘는 것을 확인할 수 있다. 이를 구체적으로 분석하기 위하여 도 5에서 밝은 영역을 1 영역, 어두운 영역을 2 영역으로 명명한 후, 상기 1영역과 2영역의 조성을 비교하였다. 그 결과는 하기 표 2와 같다.

표 2

	Cu	Ti	Mo
1 영역	51.46 at. %	32.15 at. %	16.39 at. %
2 영역	38.09 at. %	61.91 at. %	-

[0129] 상기 표 2를 참조하면, 본 발명의 비교예 1에 따라 제조된 제1 금속과 제2 금속의 합금은 일부 영역에 도가니의 조성인 Mo가 포함되어 오염되었음을 확인할 수 있다. 그 결과 Mo의 불순물이 포함되어 제1 금속의 순도가 감소

되었으며, 향후에 제1 금속과 제2 금속의 합금을 전해정련하여 제1 금속을 회수할 때, 동일한 질량의 제1 금속과 제2 금속의 합금에서 회수되는 제1 금속의 회수량 또한 감소될 수 있음을 충분히 예상할 수 있다.

[0130] 반면에 도 6을 참조하면, 실시예 1로 제조한 제1 금속과 제2 금속의 합금은 합금 내 Ti와 Cu의 밀도에 따라 1영역과 2영역으로 나뉘거나, 하기 표 3과 같이 Cu와 Ti의 밀도만 다르고 Ti-Cu의 불순물이 포함되지 않는 것을 확인하였다. 구체적으로 1영역은 위치마다 조성이 다르지만 Ti가 78 at.% 이상, Cu가 22 at.% 이하로 상대적으로 Ti-rich 상이 형성되며, 2영역은 Cu가 36 at.% Ti가 64 at.%로 1영역 대비 상대적으로 Ti 농도가 낮은 CuTi 상이 형성되었다. 상기 Ti-rich 상은 위치에 따라 Ti의 조성이 증감하지만, CuTi상은 Cu가 36 at.% Ti가 64 at.%로 고정되어 모든 위치에서 동일한 조성으로 형성되어 있음을 확인하였다. 아울러, 도 6의 3(도가니 영역)은 Ti이 100 at.%로 균일하게 유지되는 것을 확인하였다.

표 3

	Cu	Ti
1 영역(CuTi), 위치별 조성 상이	22~3 at.%	78~97 at.% 이상
2 영역(CuTi), 위치별 조성 균일	38.09 at.%	61.91 at.%
3 영역(Ti 도가니)	-	100 at.%

[0132] 즉, 상기 실시예 1 및 실시예 2에 따라 제조된 제1 금속과 제2 금속의 합금은 도가니와 반응하지 않으며, 일부 영역에 Ti가 밀집된 Ti-rich 영역이 존재하나, 그 외 지역에는 Ti와 Cu가 동일한 원자%로 존재하고 있음을 알 수 있다.

[0133] 즉, 본 발명은 상기 도가니의 소재를 제1 금속 또는 제2 금속과 동일한 소재로 제조함으로써, 제1 금속과 제2 금속의 합금의 오염을 방지하고, 제1 금속과 제2 금속의 합금 내의 제1 금속의 순도를 증가시킬 수 있다.

[0134] 나. 조성적 스킵 형성에 의한 도가니의 안정성 평가

[0135] 본 발명의 조성적 스킵 형성에 의한 도가니의 안정성 평가를 위해 전해환원을 통해 서로 다른 조성의 제2 금속과 제3 금속의 합금의 또는 제1 금속과 제2 금속의 합금을 제조한 후 도가니와의 반응 여부를 비교하였다.

[0136] [실시예 11]

[0137] 상기 실시예 1에 기재된 방법으로 70 mol%의 Ca와 30 mol%의 Cu를 갖는 CaCu를 제조하였다. 이 후, CaCl₂ 전해질과 70Ca-30Cu 조성의 제2 금속과 제3 금속의 합금을 Grade 2 등급의 Ti(순도 99% 이상 Ti)로 제조한 도가니에 장입하고 1050 °C를 12시간 동안 유지하였다.

[0138] [비교예 11]

[0139] 상기 제2 금속과 제3 금속의 합금의 조성을 40Ca-60Cu으로 제조한 것 외 모든 과정을 실시예 11과 동일하게 수행하였다.

[0140] [비교예 12]

[0141] 상기 제2 금속과 제3 금속의 합금의 조성을 51Ca-49Cu로 제조한 것 외 모든 과정을 실시예 11과 동일하게 수행하였다.

[0142] [실시예 12]

[0143] 상기 실시예 1에 기재된 방법으로 70 mol%의 Ti와 30 mol%의 Cu가 혼합된 TiCu를 제조하였다. 이 후, CaCl₂ 전해질과 70Ti-30Cu 조성의 제1 금속과 제2 금속의 합금을 Grade 2 등급의 Ti(순도 99% 이상 Ti)로 제조한 도가니에 장입하고 1050 °C를 12시간 동안 유지하였다.

[0144] [비교예 13]

[0145] 상기 제1 금속과 제2 금속의 합금의 조성을 30 mol%의 Ti와 70 mol%의 Cu로 제조한 것 외 모든 과정을 실시예 11과 동일하게 수행하였다.

[0146] [비교예 14]

[0147] 상기 제1 금속과 제2 금속의 합금의 조성을 50 mol%의 Ti과 50 mol%의 Cu로 제조한 것 외 모든 과정을 실시예

11과 동일하게 수행하였다.

[0148] 이후, 상기 실시예 11, 12 및 비교예 11 내지 14에 따른 도가니의 조성적 스컬(Compositional skull) 형성 여부를 하기 표 4에 정리한다.

[0149] 또한, 설명의 편의를 위해 실시예에서는 제1 금속과 제2 금속의 합금을 양극재, 제2 금속과 제3 금속의 합금을 환원제로 명명한다.

표 4

	환원제 or 양극재 조성(mol%)			조성적 스컬 형성
	Ti	Ca	Cu	
실시예 11	-	70	30	0
실시예 12	70	-	30	0
비교예 11	-	40	60	X
비교예 12	-	51	49	X
비교예 13	30	-	70	X
비교예 14	50	-	50	X

[0151] 상기 표 4를 참조하면, 환원제에서 제2 금속(Ca)이 60 mol% 이상 포함된 실시예 11, 양극재에서 제1 금속(Ti)이 60 mol% 이상 포함된 실시예 12는 도가니 외벽에 조성적 스컬이 형성되어 도가니가 용융되지 않고 안정성을 확보하였으나, 상기 비교예 11 내지 14는 조성적 스컬이 형성되지 않아 상기 양극재 또는 환원제에 의해 도가니가 용융되었다.

[0153] 도 7은 양극재 내 Ta 조성에 따른 도가니의 안정성을 비교하기 위한 도가니 단면 사진이고, 도 8은 조성적 스컬 라인(Compositional skull line)을 설명하기 위한 사진이고, 도 9는 환원제 내 Ca 조성의 따른 도가니의 안정성을 비교하기 위한 도가니 단면 사진이고 도 10은 환원제 내 Ca 조성의 따른 도가니의 안정성을 비교하기 위한 도가니 정면 사진이다.

[0154] 도 7을 참조하면, 양극재 내 Ti 조성이 60 mol% 이상인 실시예 12는 도가니의 형상이 유지되었으나, 양극재 내 Ti 조성이 60mol% 미만인 비교예 13, 비교예 14는 도가니 하단부가 용융되었음을 알 수 있다. 이는 앞서 설명한 바와 같이 CuCa 환원제 내 Ca가 60 mol% 이상인 경우 상대적으로 Cu의 활동도가 충분히 낮아 Cu가 Ti 도가니와 반응하는 것을 억제할 수 있기 때문이다.

[0155] 그 결과 도 8과 같이 CuTi로 이루어지는 조성적 스컬(Compositional skull)이 도가니 내부에 형성되어 도가니 내면을 따라 조성적 스컬 라인(Compositional skull line)이 형성될 수 있다. 상기 조성적 스컬 라인으로 인하여 액체 상태의 양극재가 상기 도가니와 직접 맞닿는 것을 방지하여 도가니의 안정성을 크게 향상할 수 있다.

[0156] 마찬가지로 도 9 및 도 10을 참조하면, 환원제 내 Ca 조성이 40 mol%인 비교예 11과 51 mol%인 비교예 12는 상기 환원제와 상기 도가니가 반응하여 도가니가 용융된 것을 확인할 수 있다. 반면에 상기 Ca 조성이 60 mol% 이상인 실시예 11은 도가니의 형상이 유지되었다. 이는 앞서 설명한 바와 같이 CuCa 환원제 내 Ca가 60 mol% 이상인 경우 상대적으로 Cu의 활동도가 충분히 낮아 Cu가 Ti 도가니와 반응하는 것을 억제할 수 있기 때문이다.

[0158] 이상 본 발명의 실시 예에 따른 금속 정련방법 및 금속 전해환원장치를 설명하였다.

[0159] 앞서 설명한 바와 같이 본 발명은 도가니, 가열부, 금속산화물 형태의 제1 금속을 투입하는 투입부, 불용성 양극 및 제2 금속을 포함하는 음극을 포함하며, 상기 전해질은, 염화물, 불화물 또는 염화물과 불화물로 이루어진 할로겐화물의 용융염과 제3 금속의 산화물이 혼합되며 상기 전해환원 장비는 동일한 도가니 내부에서, 금속 산화물 형태의 상기 제3 금속을 전해환원하여 제2 금속과 제3 금속으로 이루어진 합금을 제조하는 공정과, 상기 제2 금속과 제3 금속의 합금으로 제1 금속의 산화물을 환원하여 제1 금속과 제2 금속의 합금을 제조하는 공정을 실시함으로써 수행할 수 있다.

[0160] 이 과정에서 본 발명은 상기 도가니를 동일한 금속으로 제조하여 상기 제1 금속과 제2 금속의 합금에 불순물이 포함되는 것을 방지하고, 제1 금속의 순도를 향상할 수 있다.

[0161] 또한, 본 발명은 상기 제2 금속과 제3 금속의 합금에서 상기 제3 금속을 60 mol%이상 포함하고, 상기 제1 금속과 제2 금속의 합금에서 상기 제1 금속을 60 mol% 이상 포함하여 상기 도가니 내부에 스컬을 형성하여, 상기 제2 금속과 제3 금속의 합금 또는 제1 금속과 제2 금속의 합금에 의해 상기 도가니가 용융되는 것을 방지할 수 있다.

[0162] 만약, 상기 제1 금속이 Pr, Nd 및 Dy로 이루어진 희토류 금속으로 제공되면, 상기 제2 금속을 Fe로 사용하고, 상기 도가니를 제2 금속인 Fe로 제조하여, 동일한 과정을 통해 도가니 내부에 스컬을 형성시켜 도가니가 용융되는 것을 방지할 수 있다.

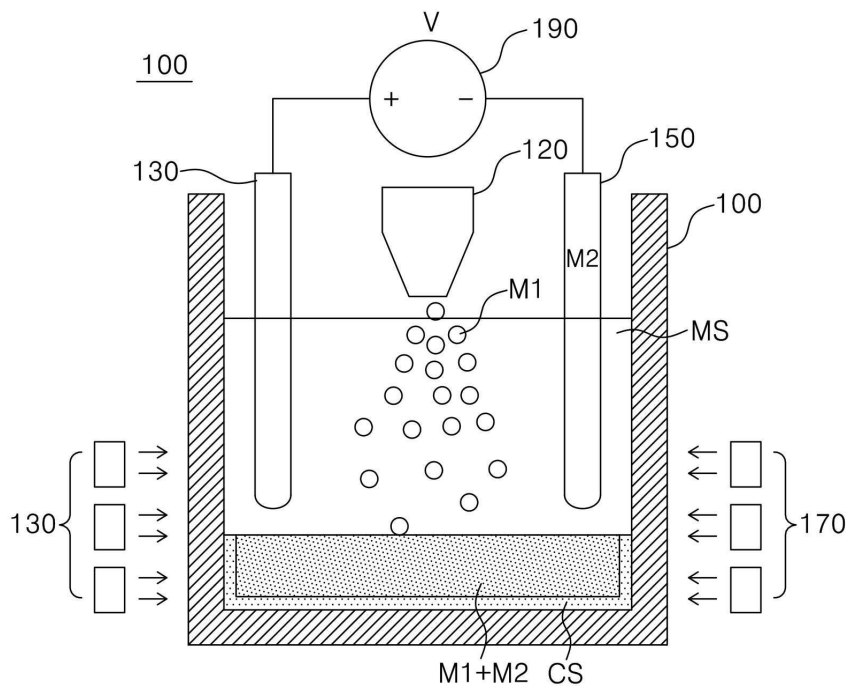
[0164] 이상의 설명에서는 본 발명의 다양한 실시예들을 제시하여 설명하였으나 본 발명이 반드시 이에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 본 발명의 기술적 사상을 벗어나지 않는 범위 내에서 여러 가지 치환, 변형 및 변경이 가능함을 쉽게 알 수 있을 것이다.

부호의 설명

[0165] 100: 금속 전해환원장치
 110: 도가니 120:투입부 130: 불용성 양극 150: 음극 170: 가열부
 190: 전원부
 200: 금속 전해정련장치
 210: 도가니 230:양극 250: 음극 270: 기준전극 290:일정전위기

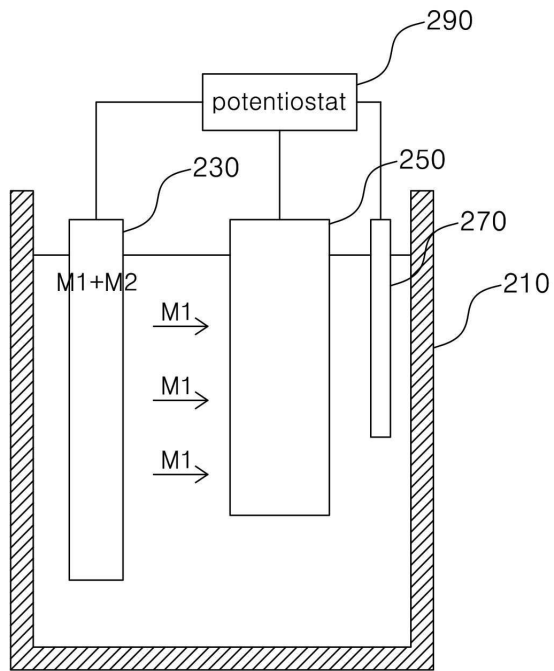
도면

도면1

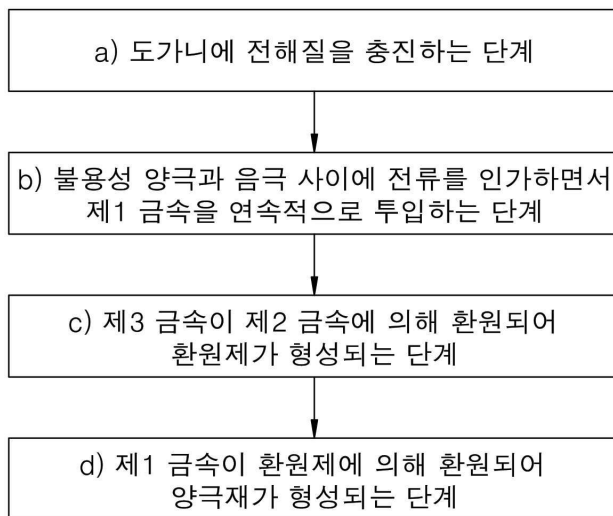


도면2

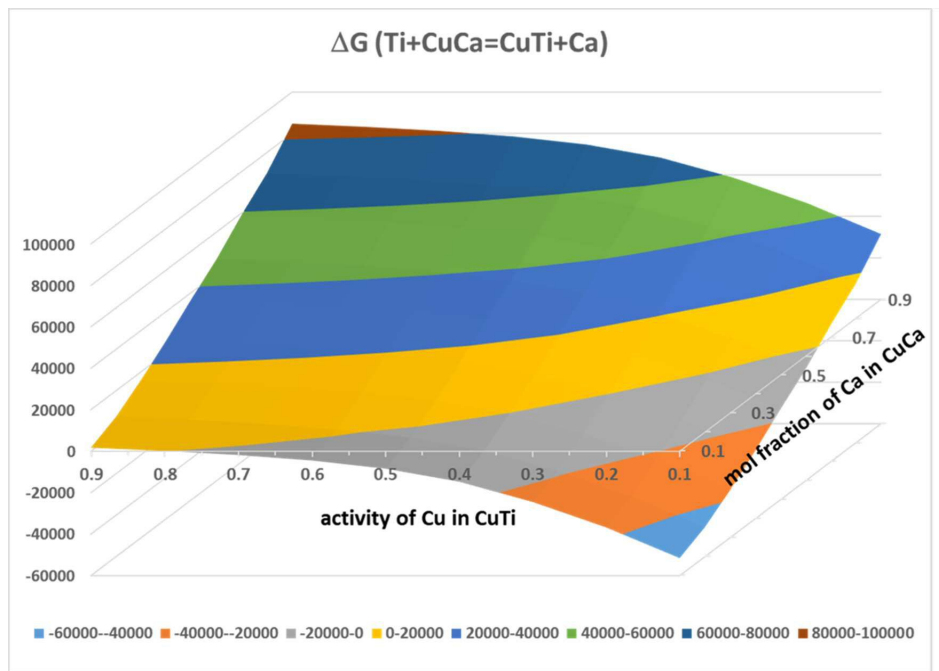
200



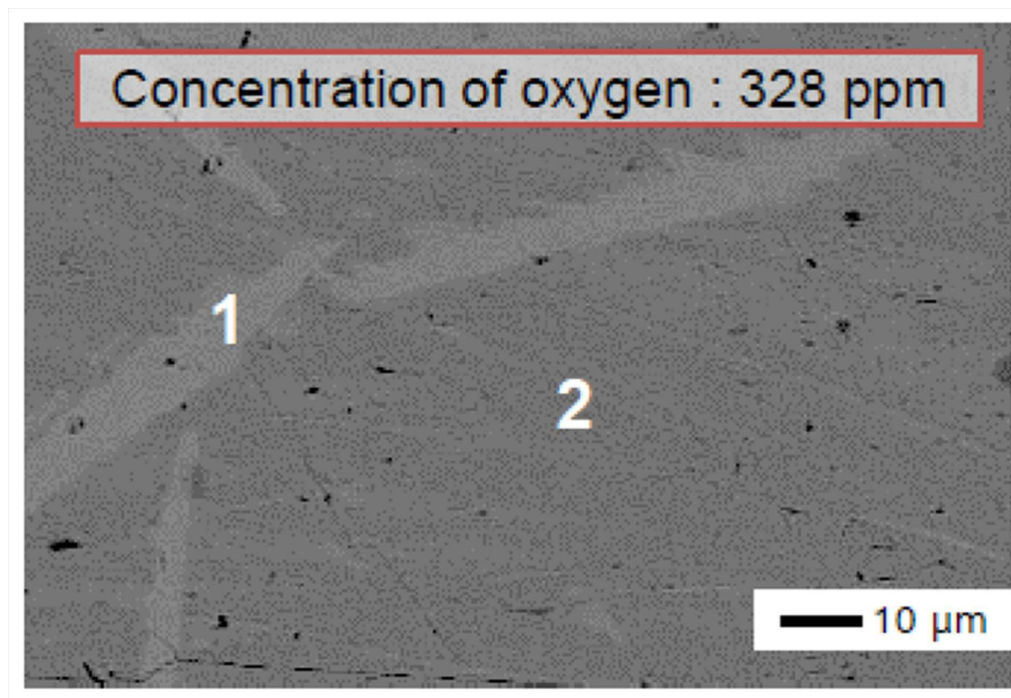
도면3



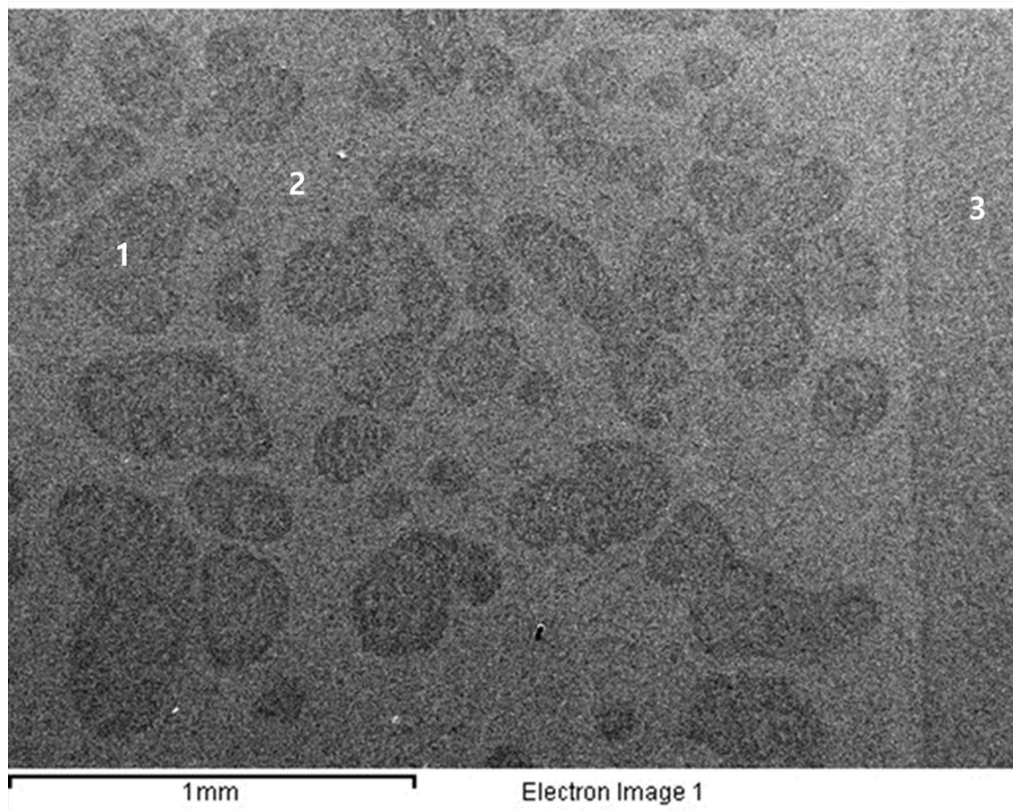
도면4



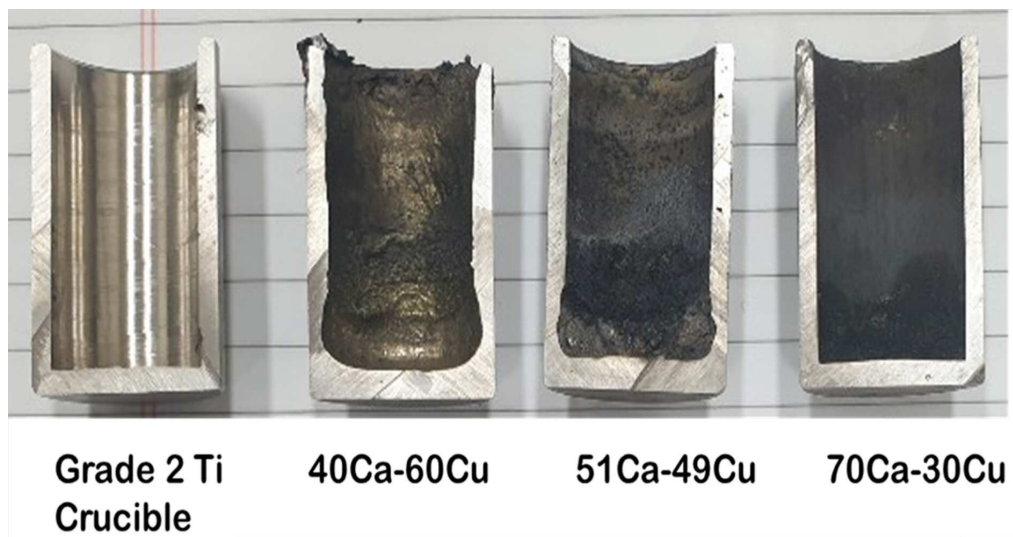
도면5



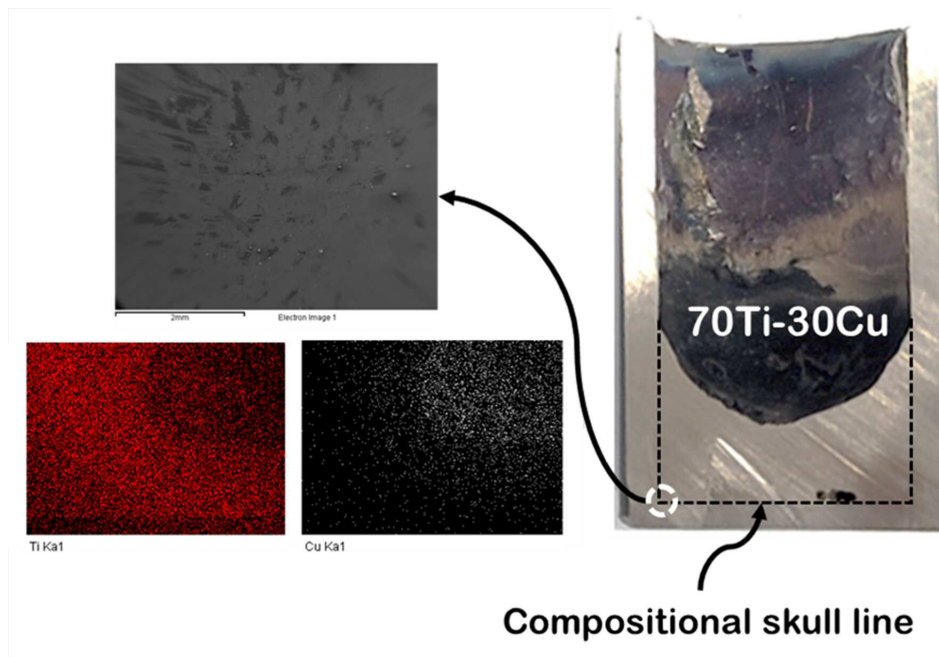
도면6



도면7



도면8



도면9



도면10

