

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2017-0021759 (43) 공개일자 2017년02월28일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) C25C 3/28 (2006.01) C25C 3/36 (2006.01) (52) CPC특허분류 C25C 3/28 (2013.01) C25C 3/36 (2013.01) (21) 출원번호 10-2016-0104766 (22) 출원일자 2016년08월18일 심사청구일자 2016년08월18일 (30) 우선권주장 1020150115909 2015년08월18일 대한민국(KR)		(71) 출원인 충남대학교산학협력단 대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교) (72) 발명자 이종현 세종특별자치시 장군면 전원마을2길 64 정선교 대전광역시 유성구 배울2로 133 (용산동, 경남아너스빌2단지) 202동 402호 (뒷면에 계속) (74) 대리인 특허법인 플러스
전체 청구항 수 : 총 10 항		

(54) 발명의 명칭 일메나이트 원광을 이용한 금속 티타늄의 제조방법

(57) 요약

본 발명에 따른 티타늄 제조방법은 전해환원 공정을 이용하여 티타늄 및 철을 함유하는 원광을 포함하는 원료로부터 티타늄과 철을 포함하는 합금을 제조하는 전해환원 단계; 및 전해정련 공정을 이용하여, 상기 합금으로부터 금속 티타늄을 제조하는 전해정련 단계;를 포함한다.

대표도 - 도2



(72) 발명자

유병욱

충청북도 음성군 소이면 한불로 684

이영준

충청남도 천안시 동남구 병천면 충절로 1638 신한
아파트 103동 215호

네르시시얀 하이크

대전광역시 유성구 온천북로33번길 22-8 (봉명동)
그랜드빌 101호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2014049997

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 중견연구자(도약연구)지원사업

연구과제명 MOE 기반 산화물 직접 환원법 및 Hf 전해분리에 의한 원자로급 Zr 생산기술 개발

기 여 율 1/1

주관기관 충남대학교

연구기간 2014.11.01 ~ 2017.10.31

명세서

청구범위

청구항 1

전해환원 공정을 이용하여 티타늄 및 철을 함유하는 원광을 포함하는 원료로부터 티타늄과 철을 포함하는 합금을 제조하는 단계를 포함하는 페로티타늄의 제조방법.

청구항 2

전해환원 공정을 이용하여 티타늄 및 철을 함유하는 원광을 포함하는 원료로부터 티타늄과 철을 포함하는 합금을 제조하는 전해환원 단계; 및

전해정련 공정을 이용하여, 상기 합금으로부터 금속 티타늄을 제조하는 전해정련 단계;
를 포함하는 티타늄 제조방법.

청구항 3

제 2항에 있어서,

상기 티타늄 및 철을 함유하는 원광은 일메나이트 원광을 포함하는 티타늄 제조방법.

청구항 4

제 3항에 있어서,

상기 전해환원 공정 및 상기 전해정련 공정의 전해질은 서로 독립적으로 알칼리금속 및 알칼리토금속 군에서 하나 또는 둘 이상 선택되는 금속의 할로겐화물이 용융된 용융염인 티타늄 제조방법.

청구항 5

제 4항에 있어서,

상기 전해질은 알칼리금속 및 알칼리토금속 군에서 하나 또는 둘 이상 선택되는 금속의 산화물을 더 포함하는 티타늄 제조방법.

청구항 6

제 5항에 있어서,

상기 금속의 산화물은 산화리튬, 산화나트륨, 산화스트론튬, 산화세슘, 산화칼륨, 산화칼슘 또는 이들의 혼합물인 티타늄 제조방법.

청구항 7

제 5항에 있어서,

상기 전해질은 전해질의 총 중량을 기준으로 0.1 내지 5중량%의 상기 금속의 산화물을 포함하는 티타늄 제조방법.

청구항 8

제 5항에 있어서,

상기 전해 환원시 인가되는 총 전하량은 하기 관계식 1을 만족하는 티타늄 제조방법.

(관계식 1)

$$Q_r(Ah) \geq 1.4 \times M(g) \times Q_0(Ah/g)$$

(Q_r 은 전해 환원시 인가되는 총 전하량(Ah)이며, M은 일메나이트 원광의 질량(g)이며, Q_0 는 상수로, 일메나이트 원광 1g 당 일메나이트 원광의 환원시 이론적으로 요구되는 전하량(Ah)이다)

청구항 9

제 3항에 있어서,

상기 원료는 하기 화학식 1을 만족하는 금속산화물을 더 포함하는 티타늄 제조방법.

(화학식 1)



(M은 티타늄의 표준 환원 전위를 기준으로, 티타늄보다 양의 표준 환원 전위를 갖는 금속이며, x는 1~3의 자연수이며, y는 1~4의 자연수이다)

청구항 10

제 9항에 있어서,

상기 금속산화물은 Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , CuO, Cu_2O , NiO, ZnO, Co_3O_4 , MnO, Cr_2O_3 , Ta_2O_5 , Ga_2O_3 , Pb_3O_4 , SnO 및 Ag_2O 에서 하나 또는 둘 이상 선택되는 티타늄 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 일메나이트 원광을 이용한 금속 티타늄의 제조방법에 관한 것으로, 상세하게, 염화공정을 사용하지 않고 고순도의 금속 티타늄을 제조할 수 있는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 대한민국 등록특허 제10-1220545호와 같이, 기존의 티타늄 금속 산화물의 환원 공정은 헌터(Hunter) 또는 크롤(Kroll) 제조 방법의 염화공정을 기반으로 하여 환원 시키는 공정으로, 그 공정이 복잡하고 염소 가스 발생확률이 높아 환경적으로 문제가 되고 있으며, 공정 안전성 또한 떨어지는 문제가 있다. 특히 기존의 티타늄 제련 염화공정을 대체할 만한 공정으로 전해 환원 공정이 연구 되고 있으며, 이는 전구체로 사용하는 물질에 형태를 유지할 수 있는 장점과 염소가스가 발생하지 않는 장점 등의 여러 장점을 가지고 있으나, 사용하는 전해질 염의 녹는점이 900℃ 이상으로 높기 때문에 경제성 문제와 장치의 유지 보수 문제점등의 많은 문제점을 가지고 있을 뿐만 아니라, 산소를 포함한 불순물 제어가 어려운 단점이 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0003] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허 제10-1220545호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 본 발명은 상기와 같은 종래기술의 문제점을 해결하기 위하여 안출된 것으로, 본 발명의 목적은, 염화공정을 거치지 않고, 저온 공정을 통해, 티타늄과 철을 함유하는 원광로부터 고순도의 티타늄을 제조하는 방법을 제공하는 것이다. 본 발명의 다른 목적은 티타늄과 철을 함유하는 원광으로부터 고부가가치의 페로티타늄의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0005] 본 발명에 따른 페로티타늄의 제조방법은 전해환원 공정을 이용하여 티타늄 및 철을 함유하는 원광을 포함하는 원료로부터 티타늄과 철을 포함하는 합금을 제조하는 단계를 포함한다.
- [0006] 본 발명에 따른 금속 티타늄 제조방법은 전해환원 공정을 이용하여 티타늄 및 철을 함유하는 원광을 포함하는 원료로부터 티타늄과 철을 포함하는 합금을 제조하는 전해환원 단계; 및 전해정련 공정을 이용하여, 상기 합금으로부터 금속 티타늄을 제조하는 전해정련 단계;를 포함한다.
- [0007] 본 발명의 일 실시예에 따른 티타늄 제조방법에 있어, 상기 티타늄 및 철을 함유하는 원광은 일메나이트 원광을 포함할 수 있다.
- [0008] 본 발명의 일 실시예에 따른 티타늄 제조방법에 있어, 상기 전해환원 공정 및 상기 전해정련 공정의 전해질은 서로 독립적으로 알칼리금속 및 알칼리토금속 군에서 하나 또는 둘 이상 선택되는 금속의 할로겐화물이 용융된 용융염일 수 있다.
- [0009] 본 발명의 일 실시예에 따른 티타늄 제조방법에 있어, 상기 전해질은 알칼리금속 및 알칼리토금속 군에서 하나 또는 둘 이상 선택되는 금속의 산화물을 더 포함할 수 있다.
- [0010] 본 발명의 일 실시예에 따른 티타늄 제조방법에 있어, 상기 금속의 산화물은 산화리튬, 산화나트륨, 산화스트론튬, 산화세슘, 산화칼륨, 산화칼슘 또는 이들의 혼합물일 수 있다.
- [0011] 본 발명의 일 실시예에 따른 티타늄 제조방법에 있어, 전해질은 전해질의 총 중량을 기준으로 0.1 내지 5중량%의 상기 금속의 산화물을 포함할 수 있다.
- [0012] 본 발명의 일 실시예에 따른 티타늄 제조방법에 있어, 상기 전해 환원시 인가되는 총 전하량은 하기 관계식 1을 만족할 수 있다.
- [0013] (관계식 1)
- [0014]
$$Q_r(Ah) \geq 1.4 \times M(g) \times Q_0(Ah/g)$$
- [0015] Q_r 은 전해 환원시 인가되는 총 전하량(Ah)이며, M 은 일메나이트 원광의 질량(g)이며, Q_0 는 상수로, 일메나이트 원광 1g 당 일메나이트 원광의 환원시 이론적으로 요구되는 전하량(Ah)이다.
- [0016] 본 발명의 일 실시예에 따른 티타늄 제조방법에 있어, 상기 원료는 하기 화학식 1을 만족하는 금속산화물을 더 포함할 수 있다.
- [0017] (화학식 1)
- [0018] M_xO_y
- [0019] M 은 티타늄의 표준 환원 전위를 기준으로, 티타늄보다 양의 표준 환원 전위를 갖는 금속이며, x 는 1~3의 자연수이며, y 는 1~4의 자연수이다.
- [0020] 본 발명의 일 실시예에 따른 티타늄 제조방법에 있어, 상기 금속산화물은 Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , CuO , Cu_2O , NiO , ZnO , Co_3O_4 , MnO , Cr_2O_3 , Ta_2O_5 , Ga_2O_3 , Pb_3O_4 , SnO 및 Ag_2O 에서 하나 또는 둘 이상 선택될 수 있다.

발명의 효과

- [0021] 종래의 헌터(Hunter), 크롤(Kroll) 공정을 통화 염화 공정이 다단계의 변환과정을 거쳐 복잡하고 공해발생 소지가 크며, 생산단가 절감에 한계가 있으나, 본 발명에 따른 제조방법은 원광 또는 원광과 금속산화물을 이용하여 전해 환원 공정을 진행하기 때문에, 염화 공정이 불필요하며, 공정 온도가 종래 공정 대비 매우 낮기 때문에 경제적으로 고순도의 티타늄을 제조할 수 있다.
- [0022] 또한, 티타늄 제조 공정의 중간 산물인 페로티타늄 또한 산업적으로 활용 가치가 매우 높은 유가 자원임에 따라, 필요시 고순도 티타늄이 아닌, 페로티타늄 자체를 제조 및 공급할 수 있는 장점이 있다.
- [0023] 나아가, 본 발명의 제조방법은 산소를 포함한 불순물 함량이 현저하게 낮은 고순도의 티타늄 또는 페로티타늄을 제조할 수 있는 장점이 있으며, 단순한 공정을 통해 사용처에 바로 적용 가능한 미립자 형태로 제조되는 장점이

있다.

도면의 간단한 설명

- [0024] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 제조방법에서, 전해환원 공정을 도시한 도면이며,
 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 제조방법의 공정도이며,
 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 제조방법에서, 전해정련 공정을 도시한 도면이며,
 도 4는 본 발명의 실시예에서 제조된 페로티타늄의 X-선 회절결과를 도시한 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0025] 이하 첨부한 도면들을 참조하여 본 발명의 제조방법을 상세히 설명한다. 다음에 소개되는 도면들은 당업자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 하기 위해 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.
- [0026] 본 발명은 유가 금속의 제조방법을 포함하며, 유가 금속은 페로티타늄(티탄철) 또는 금속 티타늄을 포함한다.
- [0027] 이에 따라, 본 발명은 페로티타늄(티탄철)의 제조방법(I) 및 금속 티타늄의 제조방법(II)을 포함한다.
- [0028] 본 발명에 따른 페로티타늄의 제조방법(I)은 전해환원 공정을 이용하여 티타늄 및 철을 함유하는 원광을 포함하는 원료로부터 티타늄과 철을 포함하는 합금을 제조하는 단계를 포함한다.
- [0029] 본 발명의 일 실시예에 따른 제조방법(I)에 있어, 티타늄과 철을 포함하는 합금은 페로티타늄일 수 있으며, 페로티타늄(티탄철)은 티타늄을 40 중량%까지 포함하며 철 및 티타늄을 함유하는 합금을 의미할 수 있다.
- [0030] 본 발명의 일 실시예에 따른 제조방법(I)에 있어, 티타늄 및 철을 함유하는 원광은 일메나이트 원광을 포함할 수 있다. 즉, 본 발명의 일 실시예에 따른 제조방법(I)은 일메나이트 원광 자체를 전해환원하여, 페로티타늄을 포함하는 유가 금속을 제조하는 특징이 있다. 일메나이트 원광은 매장량이 풍부한 광물자원으로 제조 공정에 소요되는 비용을 대폭 감소시킬 수 있을 뿐만 아니라 원료 공급이 용이하며, 산처리나 열처리등을 이용한 원광의 전처리가 이루어지지 않고도 단지 일메나이트 원광을 직접적으로 전해환원하는 극히 간단한 공정에 의해 고품질의 유가 금속(페로티탄 또는 후술하는 제조방법(II)에 따른 금속 티타늄)을 제조할 수 있다.
- [0031] 이때, 일메나이트는 미네랄 FeTiO_3 를 포함할 수 있다. 그러나, 미네랄 샌드(mineral sand), 퇴적물(deposits)로부터의 일메나이트의 조성은 화학양론적 비율 즉, FeTiO_3 (47.4% FeO 및 52.6% TiO_2)을 거의 따르지 않는다. 따라서, 본 발명에서 일메나이트는 비-화학양론적 조성도 포함하는 것으로 이해되어야 할 것이다. 또한, 자연 일메나이트 원광은 FeTiO_3 의 미네랄 조직내에 소량의 MnO , MgO , Fe_2O_3 및/또는 Ti_2O_3 등을 포함할 수 있음은 물론이다. 또한, 자연상태에서 발생하는 일메나이트의 웨더링(weathering)에 의해 의사-금홍석(pseudorutile, $\text{Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$)의 형성이 유도될 수 있다. 이에 따라, 본 발명에서, 일메나이트는 금홍석 및 고용 가능한 다른 금속 산화물등의 불순물을 포함할 수 있음은 물론이다.
- [0032] 본 발명의 일 실시예에 따른 제조방법(I)에 있어, 원료는 티타늄 및 철을 함유하는 원광과 함께, 하기 화학식 1을 만족하는 금속산화물을 더 함유할 수 있다. 전해 환원 공정시, 원료에 함유되는 금속산화물에 의해 원광 내 철 및 티타늄의 환원이 촉진될 수 있다.
- [0033] (화학식 1)
- [0034] M_xO_y
- [0035] M은 티타늄의 표준 환원 전위를 기준으로, 티타늄보다 양의 표준 환원 전위를 갖는 금속이며, x는 1~3의 자연수이며, y는 1~4의 자연수이다.
- [0036] 구체적으로, M은 티타늄보다 양의 표준 환원 전위를 갖는 귀금속 또는 전이금속일 수 있으며, y는 M의 원자가를 기반으로 x몰의 M에 대해 화학양론비에 따라 요구되는 산소의 몰수이다.

- [0037] 보다 구체적으로, 금속산화물은 Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , CuO , Cu_2O , NiO , ZnO , Co_3O_4 , MnO , Cr_2O_3 , Ta_2O_5 , Ga_2O_3 , Pb_3O_4 , SnO 및 Ag_2O 에서 하나 또는 둘 이상 선택될 수 있다.
- [0038] 원료는 상술한 일메나이트 원광 1몰을 기준으로 0.1몰 내지 5몰의 금속산화물을 함유할 수 있다.
- [0039] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 제조방법(I)에서, 전해 환원 공정을 도시한 일 공정도로, 전해 환원 공정시, 상술한 원료를 음극측으로 전해환원 공정이 수행될 수 있다. 이때, 원료는 가압 성형된 펠렛 형태이거나 분말상일 수 있다.
- [0040] 특징적으로, 본 발명의 일 실시예에 따른 제조방법(I)은 일메나이트 원광 혹은 일메나이트 원광과 금속산화물을 포함하는 원료를 사용하여 전해 환원 공정을 거쳐 산소를 제거하기 때문에 초기 전구체(원료)로 입자 형태를 사용하는 경우, 동일하게 입자 형태를 갖는 페로티타늄이 제조될 수 있다. 나아가, 입자 형태의 원료를 사용하는 경우, 전해환원 과정에서 원료의 입자들이 자발적으로 쪼개지며 그 평균 크기가 원료 평균 입자 크기의 1/10 내지 1/20에 이르는 매우 미립자 형태의 페로티타늄이 제조될 수 있다. 전해환원시 분말상의 원료를 사용하는 경우, 전극(음극) 자체가 원료를 담지할 수 있는 함체 형상을 가질 수 있음은 물론이다.
- [0041] 전해환원 공정의 전해질은 알칼리금속 및 알칼리토금속 군에서 하나 또는 둘 이상 선택되는 금속의 할로겐화물이 용융된 용융염일 수 있다. 보다 구체적으로, 전해환원 공정의 전해질은 Li, Na, K, Rb 및 Cs를 포함하는 알칼리금속 및 Mg, Ca, Sr 및 Ba를 포함하는 알칼리토금속 군에서 하나 또는 둘 이상 선택되는 금속의 할로겐화물이 용융된 용융염일 수 있다. 이때, 할로겐화물은 염화물, 불화물, 브롬화물, 요오드화물 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다.
- [0042] 전해환원 공정 온도를 낮추기 위해, 종개는, 전해환원 공정의 전해질은 LiCl , KCl , SrCl_2 , CsCl , NaCl , LiF , KF , SrF_2 , CsF 및 NaF 에서 하나 또는 둘 이상 선택될 수 있다. 둘 이상의 할로겐화물(염)이 선택되는 경우 전해질은 둘 이상의 할로겐화물의 상태도 상 유체적(eutectic) 조성의 공융염인 것이 좋고, 단일한 할로겐화물인 경우 전해질은 LiCl 인 것이 좋다. 전해환원 공정 온도는 전해질인 염(할로겐화물)의 녹는점 이상, 구체적으로 전해질인 염(할로겐화물)의 녹는점을 기준으로 1 내지 1.5배의 온도에서 수행될 수 있다. 일 예로, LiCl 이 전해질인 경우, 공정 온도는 620°C 일 수 있다.
- [0043] 전해환원 공정의 전해질은 상술한 할로겐화물(염)과 함께, 알칼리금속 및 알칼리토금속 군에서 하나 또는 둘 이상 선택되는 금속의 산화물을 더 포함할 수 있다.
- [0044] 알칼리금속 및 알칼리토금속 군에서 하나 또는 둘 이상 선택되는 금속의 산화물은 산화리튬, 산화나트륨, 산화스트론튬, 산화세슘, 산화칼륨, 산화칼슘, 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다. 특히 보다 용이하고 빠르게 환원이 이루어질 수 있는 간접환원을 통해 페로티타늄이 형성될 수 있도록, 전해질은 산화리튬, 산화칼슘 또는 이들의 혼합물을 포함하는 것이 좋다.
- [0045] 전해질 내 금속의 산화물 함량은, 전해질의 총 중량을 기준으로 0.1 내지 5 중량%일 수 있다. 즉, 전해질 내 금속의 산화물 함량은 0.1 내지 5 중량%이면 족한데, 이는 전해질에 함유된 금속의 산화물은 일메나이트 원광의 환원 과정에서 금속과 금속의 산화물로 반복적으로 산화-환원 사이클링되기 때문이다. 이에 따라, 전해질은, 전하 이동도, 임피던스와 같은 전해질의 전기화학적 특성은 저해하지 않으면서도 안정적으로 간접 환원이 발생할 수 있도록 0.1 내지 5 중량%의 금속의 산화물을 함유하는 것이 좋다.
- [0046] 상기 전해 환원시 인가되는 총 전하량은 하기 관계식 1을 만족하는 것이 좋다.
- [0047] (관계식 1)
- [0048]
$$Q_r(\text{Ah}) \geq 1.4 \times M(\text{g}) \times Q_0(\text{Ah/g})$$
- [0049] Q_r 은 전해 환원시 인가되는 총 전하량(Ah)이며, M 은 일메나이트 원광의 질량(g)이며, Q_0 는 상수로, 일메나이트 원광 1g 당 일메나이트 원광의 환원시 이론적으로 요구되는 전하량(Ah)이다. 이때, FeTiO_3 1g을 기준으로 상수인 Q_0 는 1/0.9434141일 수 있다.
- [0050] 즉, 관계식 1에서 Q_r 은 전해환원 공정에서 인가되는 전류량(A)과 전해환원 공정이 수행되는 시간(즉, 전류 인가 시간, h)의 곱을 의미하며, M 은 전해환원 공정에 투입되는 일메나이트 원광의 무게(g)을 의미하며, Q_0 는 일메나

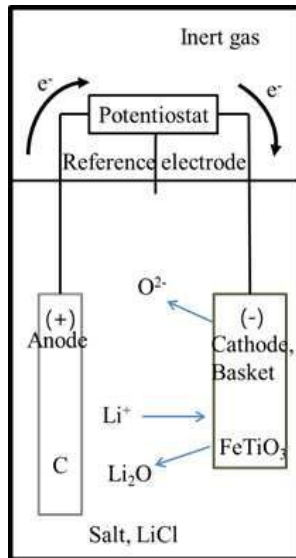
이트 원광 1g을 FeTi로 환원시키는데 이론적으로 요구되는 총 전하량(Ah)을 의미한다.

- [0051] 전해 환원시 인가되는 총 전하량(Q_r)이 관계식 1을 만족하지 못하는 경우, 일메나이트 원광으로부터 간접 환원시의 중간 산물이 얻어질 뿐이며, 페로티타늄과 같은 목적하는 유가 금속이 제조되지 않을 수 있다. 일 예로, 전해질이 리튬 산화물(Li_2O)을 함유함으로써 간접 환원이 발생하는 경우, 관계식 1을 만족하지 않는 경우, 페로티타늄(FeTi)이 아닌 리튬-타이타늄 복합산화물(일 예로 Li_2FeO_3 및/또는 $LiTiO_2$), FeO, Fe_2TiO_3 등과 같은 간접 환원의 중간산물이 제조될 위험이 있다.
- [0052] 관계식 1과 같이, 전해환원시 이론적으로 요구되는 전하량의 1.4배 이상의 전하가 인가되는 경우, 비로소 중간 산물이 잔류하지 않으며 목적하는 페로티타늄을 포함하는 금속의 환원 산물을 수득할 수 있다.
- [0053] 상술한 바와 같이, 전해환원시 이론적으로 요구되는 전하량의 1.4배 이상의 전하가 인가되는 경우 순수한 금속의 환원산물을 수득할 수 있음에 따라, 인가되는 전하량의 상한은 적절히 조절 가능하나, 공정 비용 및 공정 시간 단축등을 고려하여, $Q_r(Ah)$ 는 $2 \times M(g) \times Q_0(Ah/g)$ 이하, 보다 실질적으로 $Q_r(Ah)$ 는 $1.8 \times M(g) \times Q_0(Ah/g)$ 이하 일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 또한, 전해환원시의 전류 및 시간은 상술한 관계식 1을 만족하는 총 전하량이 인가되는 전류 및 시간이면 족하나, 전해환원시의 공정 운용의 용이성 측면에서 전류밀도는 $10mA/cm^2$ 내지 $500mA/cm^2$ 의 범위일 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0054] 상술한 제조방법으로 제조되는 페로티타늄은 분말상으로 제조 가능함에 따라, 페로티타늄 분말을 이용하는 산업에 바로 적용 가능할 수 있고, 후술하는 티타늄 제조방법의 정련 공정에 공급되어, 전해 정련을 거쳐 순수 티타늄 분말을 생산하는데 사용될 수 있다.
- [0055] 본 발명은 금속 티타늄의 제조방법(II)을 포함한다.
- [0056] 본 발명에 따른 티타늄의 제조방법(II)은 전해환원 공정을 이용하여 티타늄 및 철을 함유하는 원광을 포함하는 원료로부터 티타늄과 철을 포함하는 합금을 제조하는 전해환원 단계; 및 전해정련 공정을 이용하여, 상기 합금으로부터 금속 티타늄을 제조하는 전해정련 단계;를 포함한다.
- [0057] 이때, 전해환원 단계는 상술한 페로티타늄의 제조방법(I)과 동일 내지 유사하다. 이에 따라, 본 발명에 따른 티타늄의 제조방법(II)에서, 전해환원 단계는 상술한 페로티타늄의 제조방법(I)에 기재된 모든 내용을 포함하며, 전해환원 단계는 상술한 페로티타늄의 제조방법(I)을 참고하여 수행될 수 있다.
- [0058] 도 2는 일메나이트를 함유하는 원료를 예로 하여, 본 발명의 일 실시예에 따른 티타늄 제조방법(II)의 일 공정도를 도시한 도면이다. 도 2에 도시한 바와 같이, 일메나이트로부터 전해 환원 공정을 통해 페로티타늄을 제조한 후, 전해정련을 이용하여 페로티타늄으로부터 순수한 티타늄을 제조할 수 있다.
- [0059] 전해환원 단계에서 수득되는 생성물(페로티타늄 합금을 포함하는 산물)을 전해정련하기 전, 전해환원 단계에서 수득되는 생성물에서 잔여 전해질을 제거하는 공정이 수행될 수 있다. 잔여 전해질 제거 공정은, 전해환원 단계에서 수득되는 생성물을 진공 또는 불활성기체 분위기에서 열처리하여, 전해질을 증류 제거하는 단계를 포함할 수 있다. 증류 온도(열처리 온도)는 전해환원 단계에서 사용된 전해질의 녹는점 이상의 온도면 무방하다. 전해환원 단계에서 수득되는 생성물이 다시 산화되는 것을 보다 효과적으로 방지하기 위해서는 진공 분위기에서 불활성 기체를 이용하여 증류공정을 원활히 하는 것이 좋다.
- [0060] 전해 정련시, 전해환원 단계에서 수득되는 생성물을 아크 멜팅으로 용융시키거나 소결처리하여 전해 정련 공정에 적합한 형태로 제조할 수 있다.
- [0061] 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 제조방법 중, 전해 정련 공정을 도시한 공정도이다. 전해 정련시의 전해질은 상술한 전해환원 단계의 전해질과 독립적으로, 알칼리금속 및 알칼리토금속 군에서 하나 또는 둘 이상 선택되는 금속의 할로겐화물이 용융된 용융염일 수 있다. 보다 구체적으로, 전해 정련 공정의 전해질은 Li, Na, K, Rb 및 Cs를 포함하는 알칼리금속 및 Mg, Ca, Sr 및 Ba를 포함하는 알칼리토금속 군에서 하나 또는 둘 이상 선택되는 금속의 할로겐화물이 용융된 용융염일 수 있다. 이때, 할로겐화물은 염화물, 불화물, 브롬화물, 요오드화물 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다.
- [0062] 전해 정련 공정 온도를 낮추기 위해, 종게는, 전해 정련 공정의 전해질은 LiCl, KCl, $SrCl_2$, CsCl, NaCl, LiF, KF, SrF_2 , CsF 및 NaF에서 하나 또는 둘 이상 선택될 수 있다. 이때, 둘 이상의 염은 공용염을 형성할 수 있다.

- [0063] 보다 구체적으로, 전해 정련 공정의 전해질은 리튬할로겐화물과 소듐 할로겐화물을 포함할 수 있으며, 보다 더 구체적으로, 전해 정련 공정의 전해질은 불화리튬과 불화소듐을 포함할 수 있다. 전해 정련 공정의 온도는 전해 정련 공정의 전해질의 용융 온도 이상이면 무방하다. 구체적인 일 예로, 전해 정련 공정은 전해질의 용융 온도를 기준으로, 1 내지 1.5배의 온도일 수 있다. 실질적인 일 예로, 전해 정련 공정의 온도는 600 내지 800℃ 일 수 있다. 보다 실질적인 일 예로, LiF-KF 인 경우 650℃일 수 있다. 이때, 전해 정련 공정의 전해질은 플루오르화티탄칼륨과 같은 첨가제를 더 포함할 수 있으며, 첨가제는 전해질의 총 중량을 기준으로 1 내지 10 중량%로 함유될 수 있다.
- [0064] 이하에서는 순수 Ti 분말을 제조하는 실시예 중심으로 설명하며, 전해 환원 공정과 전해 정련 공정을 나누어 설명한다. 다만 하기 실시예로 발명이 한정된 것은 아니다.
- [0065] (실시예)
- [0066] 전해 환원 공정은 도 1에 도시한바와 같이 음극에는 약 150 μm 의 평균 크기를 갖는 일메나이트 분말 32 g을, 양극은 그라파이트 전극, 기준전극은 glassy-carbon을 이용하고, 전해질로는 LiCl에 첨가물로 Li_2O 를 1 wt% 첨가하여 셀을 구성하였다. 전해질의 온도는 620℃이었으며, 100 mA/cm^2 의 전류밀도로 전류를 인가하되, 인가 시간을 조절하여, 인가되는 총 전하량(Ah)이 관계식 1에 따라 일메나이트 원광 1g 당 요구되는 이론적 전하량의 1.4 배($Q_r=1.4 \times 32 \times (1/0.9434141)$)가 되도록 전해환원을 수행하였다.
- [0067] 전해 환원 공정 후 생성된 페로티타늄(FeTi) 분말을 확인하기 위해 XRD 분석을 진행한 결과 도 4에 도시하였다. 도 4에서 알 수 있듯이 간접 환원시의 중간상이 존재하지 않으며, 금속의 페로티타늄 환원산물이 얻어져 완전한 환원이 이루어짐을 알 수 있다. 또한, 주사전자현미경으로 환원산물을 분석한 결과, 약 10 μm 의 미세 분말상으로 페로티타늄이 제조됨을 확인하였다.
- [0068] 전해 정련 공정은 도 3에 도시한 바와 같이 양극에 전해 환원에 의해 수득된 환원 산물(FeTi)를 사용하여 공정을 진행하였으며, LiF와 NaF 공정 조성 650℃에서 공정을 진행하였다.
- [0069] 생성물의 순도 분석 결과를 아래의 표 1로 정리하였다. 표 1에 도시한 바와 같으며, 전해환원에 의해 수득되는 페로티타늄(표 1의 FeTi)과, 전해 정련 공정을 거친 후 생성물(표 1의 Ti-1, Ti-2 및 Ti-4)은 각각 극미량의 산소를 함유하며, 순수 Ti grade를 만족함을 알 수 있다.
- [0070] (표 1)
- | | % C | % Fe | % N | % O | % H |
|--------|------|------|------|------|------|
| FeTi | 0.06 | 60 | 0.02 | 0.15 | 0.01 |
| Ti - 1 | 0.05 | 0.21 | 0.02 | 0.16 | 0.01 |
| Ti - 2 | 0.07 | 0.22 | 0.01 | 0.17 | 0.01 |
| Ti - 4 | 0.08 | 0.48 | 0.04 | 0.14 | 0.01 |
- [0071]
- [0072] 본 발명에 따라 제조한 순수 티타늄은 그 순도가 높고, 형태가 초기 전구체의 형태를 따르기 때문에 3D-printer 등의 다양한 적용 가능성이 있다고 판단되며, 전해 환원 공정만 거친 페로티타늄의 경우 철광석의 환원제 등의 다양한 수요처에 바로 적용 가능할 것으로 판단된다.
- [0073] 이상과 같이 본 발명에서는 특정된 사항들과 한정된 실시예 및 도면에 의해 설명되었으나 이는 본 발명의 보다 전반적인 이해를 돕기 위해서 제공된 것일 뿐, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다.
- [0074] 따라서, 본 발명의 사상은 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니되며, 후술하는 특허청구범위뿐 아니라 이 특허청구범위와 균등하거나 등가적 변형이 있는 모든 것들은 본 발명 사상의 범주에 속한다고 할 것이다.

도면

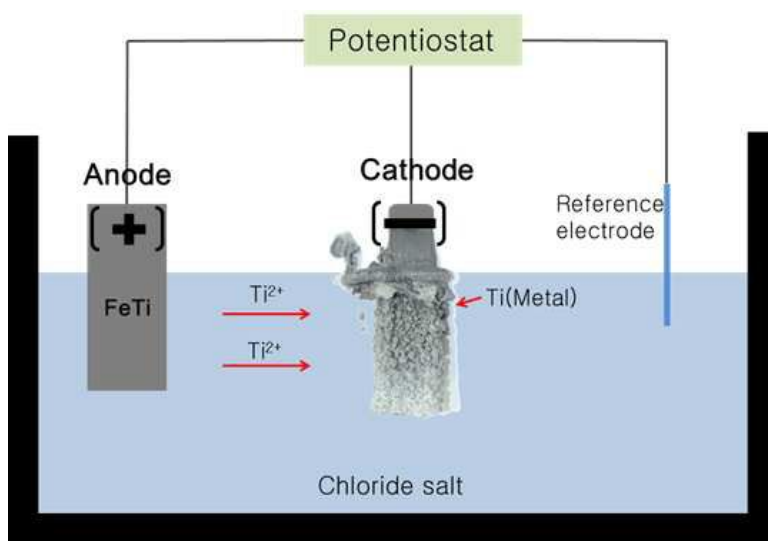
도면1



도면2



도면3



도면4

