



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년08월20일
(11) 등록번호 10-1298056
(24) 등록일자 2013년08월13일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C25C 3/26 (2006.01) C22B 34/14 (2006.01)

C22B 7/00 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2013-0026313

(22) 출원일자 2013년03월12일

심사청구일자 2013년03월12일

(56) 선행기술조사문헌

JP2007063591 A

(73) 특허권자

충남대학교산학협력단

대전광역시 유성구 대학로 99 (공동, 충남대학교)

(72) 발명자

이중현

대전광역시 유성구 도룡동 스마트시티 202-703

박경태

대전광역시 유성구 봉명동 자연씨티빌 607호

홍순익

대전광역시 유성구 도룡동 현대아파트 101-604

(74) 대리인

특허법인이룸

전체 청구항 수 : 총 7 항

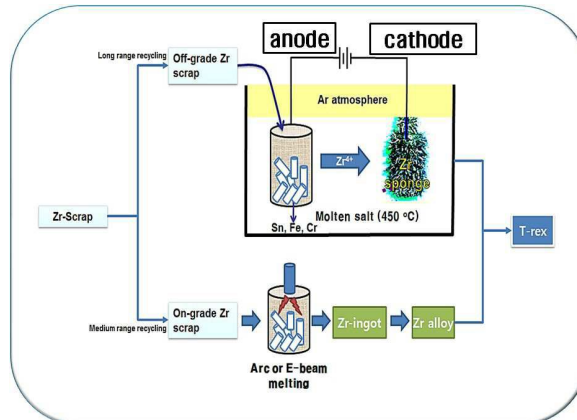
심사관 : 이인철

(54) 발명의 명칭 용융염 전해정련법을 이용하여 오프 그레이드 스크랩으로부터 순수한 Zr을 회수하는 방법

(57) 요약

본 발명은 용융염 전해정련법을 이용하여 오프 그레이드 스크랩으로부터 순수한 Zr을 회수하는 방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 원자력발전용 핵연료 Zr 피복재 및 그것의 집합체 제조 시 발생하는 Zr 스크랩과 2차가공 공정 중 발생할 수 있는 공정 scrap으로부터 용융염 전해정련기술을 이용하여 순수 Zr만을 선택적으로 회수하는 방법에 관한 것이다. 본 발명은 단일 공정으로 전해정련을 통하여 Zr을 선택적으로 회수할 수 있으며 전해질로 사용한 염도 재활용이 물질수지 측면에서 Closed System 구축이 가능하여 기존기술에 비해 친환경성, 경제성을 동시에 만족할 수 있는 효과가 있다.

대표도 - 도2



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	10040084
부처명	산업기술평가관리원
연구사업명	산업원천기술개발사업
연구과제명	Zr 스크랩 재활용률 90% 이상을 위한 자원재생 및 합금화기술 개발
주관기관	(주)한전원자력연료
연구기간	2011.06.01 ~ 2016.05.31

특허청구의 범위

청구항 1

재료별 자유에너지 차이에 따라 결정되는 산화/환원 전위차를 이용하여 목적원소를 회수하는 용융염 전해정련법에 있어서,

오프 그레이드 Zr 스크랩을 위치시키는 양극, 전착물이 회수되는 음극, 참조전극, 전류 인가가 가능한 일정 전위(Potentiostat) 및 이온성 액체인 용융염을 전해질로 포함하는 전해 정련셀을 형성하는 단계; 및

상기 양극과 상기 음극 사이에 인가전류밀도 및 컷 오프 포텐셜(Cut-Off Potentials)을 제어하여 Zr을 상기 양극으로부터 음극으로 이동시켜 전착시키는 단계;를 포함하며,

상기 전해질은 불화물 전해질 조성을 사용하여 정련시 동종이온간 불균화반응을 억제시키며, 오프 그레이드 Zr의 주요 불순물 원소를 배제하고 순수한 Zr만 선택적으로 회수하고,

상기 양극과 음극 사이에 Ni 소재의 격리막을 배치하여 전해정련공정 중 귀금속 불순물입자가 전착물에 공전착되는 것을 차단하는 것을 특징으로 하는 용융염 전해정련법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 컷 오프 포텐셜은 -0.75V 내지 -1.5V 인 것을 특징으로 하는 용융염 전해정련법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 인가전류밀도는 $31.25\text{mA}/\text{cm}^2$ 내지 $250\text{mA}/\text{cm}^2$ 인 것을 특징으로 하는 용융염 전해정련법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 불화물 전해질은 LiF-KF 공용염 조성에 ZrF_4 가 wt%로 5% 내지 10% 인 것을 특징으로 하는 용융염 전해정련법.

청구항 5

삭제

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 격리막의 사이즈는 100nm 내지 $1\mu\text{m}$ 인 것을 특징으로 하는 용융염 전해정련법.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 전해 정련셀은 불활성분위기이며 모든 물질의 유입은 앤티챔버를 통해서 이루어지는 클로즈드 시스템인 것을 특징으로 하는 용융염 전해정련법.

청구항 8

제 7 항에 있어서,

상기 전착시키는 단계 후 염을 재활용하기 위해서 1000℃이상 0.2torr에서 진공증류를 하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 용융염 전해정련법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 용융염 전해정련법을 이용하여 오프 그레이드 스크랩으로부터 순수한 Zr을 회수하는 방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 원자력발전용 핵연료 Zr 피복재 및 그것의 집합체 제조 시 발생하는 Zr 스크랩과 2차 가공 공정 중 발생할 수 있는 공정 scrap으로부터 용융염 전해정련기술을 이용하여 순수 Zr만을 선택적으로 회수하는 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 용융염 전해정련법은 이온성 액체인 용융염을 전해질로 사용하며 재료별 자유에너지 차이에 따라 결정되는 산화/환원 전위차를 이용하여 목적원소를 회수하는 기술이다. 이온성 액체를 사용하기 때문에 전기전도성이 우수하여 분극이 크지 않아 고전류밀도 조업이 가능하고 습식전해에 비해 5배정도 넓은 산화/환원 전해범위를 가지고 있어 습식전해에서 다룰 수 없는 Zr, Ti, Nd, Si, Ta, RE 등 전기화학적으로 귀한 희유금속으로부터 희토류 금속까지 회수가 가능한 기술이며 사용후핵연료를 재활용하는 기술인 Pyroprocessing에도 적용되고 있다. 본 발명은 건식제련법의 일환이며 습식제련에서 사용되는 CN화합물과 같은 환경적으로 규제가 되는 물질을 원천적으로 차단할 수 있으며 다단의 분리공정이 불필요하다. 또한 금속스크랩을 직접 양극부에 장입하여 음극에서 회수하는 형식으로서 기존공정에서 요구되는 상전환 공정이 없어 염소화 및 불소화과정이 필요 없어 친환경적이다.

[0003] Zr 스크랩 내에 함유할 수 있는 불순 원소는 합금첨가원소인 Nb, Sn, Fe와 ZrO₂와 같이 장시간 부식분위기에 노출 시 발생할 수 있는 Zr 산화물 및 가공 과정 중 유입될 수 있는 절삭유와 같은 유기물이 될 수 있다. 본 발명은 단순 재 용해공정을 통해 재활용 할 수 없는 오프 그레이드 Zr 스크랩(Off-grade Zr scrap)을 재활용 할 수 있는 기술로서 이중 및 단일 합금내의 Zr과 Zr이외의 첨가원소 간 산화/환원 전위차를 이용하여 선택적으로 Zr을 양극에서 전기화학적으로 용해(dissolution)시켜 음극에 전착하는 것이다. 불순 원소들은 전해질 내에 입자 형태로 누적되게 되며 이때 불순입자들을 1~10 μ m 입도범위를 가지게 된다. 이 입자들의 음극전착물 내의 유입을 방지하기 위하여 물리적 격리막(<1 μ m)를 전해조 내에 설치하여 유입을 방지할 수 있게 하는 기술도 포함한다. 또한 안정적 전착을 위하여 전해질 내에서 Zr이온간 발생할 수 있는 불균일반응인 Disproportion반응을 억제하기 위하여 불화물계 전해질을 선택하여 전착을 실시하였으며, 사용 후 염의 재활용을 통한 물질 수지측면에서 Closed System을 구축하는 것이다.

[0004] 지르코늄은 상용금속 중 가장 낮은 중성자의 흡수단면적과 원자로 작동온도에서 높은 산화저항성 및 내식성 그리고 인성을 포함한 높은 기계적 특성에 기인하여 현재까지 핵연료피복관 소재로 대체 불가능하다. 피복관 뿐만 아니라 증수로용 압력관을 포함한 기타 원자로 구조재로 많은 수요가 있다. 그리하여 전세계 지르코늄 생산량의 90%는 원자력 산업용으로 사용된다. 고유가 및 환경규제에 대한 근본적인 해결책으로 신규원전의 건설이 급증함에 따라 핵연료의 핵심소재인 Zr 합금 수요가 크게 증가 하고 있으나, Zr 합금을 생산할 수 있는 제련공정은 전세계적으로 몇개 국가에서만 제한되어 있고, 그 제련공정 또한 공해물질을 양산하여 환경규제를 받고 있기 때문에 친환경적 Zr 스크랩 재활용 기술 개발이 필수적이다.

[0005] 발생원 측면에서 Zr 스크랩을 살펴보면 원자력 산업에서는 주로 핵연료 Cladding재로 사용되기 때문에 최종재가 핵연료 집합체라고 가정했을 때 공정 상 다음과 같이 분류가 가능하다. 도 1에 도식한 바와 같이 Zr Sand로 부

터 Sponge제조, 합금성분 조절을 통한 Ingot제조, 가공 전 중간재인 Trex 및 Billet제조, Tube, Plate등 사용 목적 따른 2차 가공, 최종적으로 핵연료 집합체 5단계로 나눌 수 있다. 상기 각 단계마다 모두 Zr 스크랩이 발생하게 되는데 스크랩의 품위에 따라 On, Off grade로 분류가 가능하다. 1,2차 가공공정 중 발생하는 스크랩은 조성측면에서 큰 오염이 없으며 간단한 분류 및 세척 공정 후 청정용해공정을 통해 비교적 쉽게 재활용이 가능하다. 하지만 스폰지 제조 공정 중 발생할 수 있는 오염된 염화물, Kroll공정에서 발생하는 미환원 부산물, 대형 스폰지 제조 후 외각의 Off-grade sponge와 용해공정 중 발생할 수 있는 주조 후 부산물이나 Slag 등은 Off grade Scrap으로서 반드시 재정제 공정이 필요하다.

[0006] 이러한 오프 그레이드 Zr 스크랩을 재활용하기 위하여 가장 산업적으로 많이 사용되고 있는 방법은 염소화공정 후 Kroll공정을 통해 Zr Sponge로 재제조하는 공정이다. 크롤공정은 산화물형태의 Zr을 900℃에서 염소화 공정을 거쳐 분말화 하여 $ZrCl_4$ 형태로 제조한 다음 $ZrCl_4$ 를 용융된 마그네슘으로 환원시켜 반응부산물인 $MgCl_2$ 와 Zr을 형성시킨 뒤, 반응 부산물인 $MgCl_2$ 를 920~980℃의 온도 범위내에서 진공증류시켜 순수한 Zr Sponge 만을 회수한 후 반응기 내에서 분리 후 1cm이하의 직경을 가지는 크기로 기계적으로 파쇄 후 사용한다. 크롤 공정은 높은 생산성에 기인하여 많이 사용되고 있으나 공정이 다단으로 이루어져 있고 환경적으로 문제가 되는 염소가스를 다량으로 사용하기 때문에 문제가 될 수 있다. 또한 각 공정마다 환원온도가 900℃이상의 고온에서 진행되어 반응기 가열을 위한 비용은 경제성을 저감시키는 원인이 된다.

[0007] 그에 반하여 본 발명인 용융염 전해정련 기술은 수용액 전해에 비해 훨씬 고온에서 실행되므로 화학반응이나 이온확산이 매우 빠르고 반응생성물의 확산과 이온공급도 빠르기 때문에 분극이 적고 고 전류밀도에서 전해할 수 있는 장점이 있다. 또한 산화/환원 전위범위(Electrochemical window)도 H_2O 의 경우 1.23V인데 반하여 알칼리염은 4V이상의 범위를 가지므로 수용액에서 전해가 어려운 귀금속의 정련을 수행할 수 있다. 본 특허에서 다루고 있는 물질인 Zr의 산화전위는 표준수소전극대비 $-1.53V(Zr^{4+}/Zr)$ 로 용융염 전해정련이 요구되는 금속소재로 분류된다.

선행기술문헌

특허문헌

[0008] (특허문헌 0001) 한국특허등록공보 제10-1163375호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명에서는 원자로용 지르코늄을 제조과정 중에서 발생하는 스크랩 중 직접 세척 후 용해가 불가능한 이종합금, 원자로 성분규격에 벗어난 Zr합금 등 오프 그레이드 Zr 스크랩을 재활용하는 발명이다. 기존 기술은 고순도 Zr Sponge를 제조하던 방법과 동일한 방법인 염소화와 Kroll공정을 결합한 방법으로 스크랩을 재활용하였으나 본 발명에서는 기존 공법에서 사용되는 다른 접근으로 용융염전해정련법을 이용하여 재활용을 위한 정련을 실시하였으며, 해결하고자 하는 구체적인 과제는 다음과 같다.

[0010] 1. 오프 그레이드 Zr 스크랩의 주요 불순물은 합금화 시 첨가원소 및 이종소재, 불순 산화물들이 있으며 주요 원소는 Nb, Sn, Fe 등이 있다. 용해 및 합금화의 원재료로 사용하기 위해서는 ASTM 349 Nuclear Grade Sponge 규격에 준하는 순도제어가 필요하다.

[0011] 2. 정련 시 전기화학적으로 귀금속 입자(Noble metal particle)들은 전해조 바닥에 가라앉게 되며 이 입자들의 공전착(Co-deposition)을 방지하여 전착물의 순도를 유지하여야 한다.

[0012] 3. 활성금속인 Zr은 미분으로 전착 시 대기 중에서 쉽게 산화되는 경향이 있다. 전착물은 순도가 제어된 상황에서 조대한 전착물을 회수를 통한 대기 중 산화방지가 수반되어야 한다.

[0013] 4. 천이금속류인 Zr은 전해질내에서 다양한 이온가수(Ionic Blance)를 가지며, 동종원소가 재산화반응인 Disproportionation 반응이 일어나 안정적 전착의 단점으로 작용하며 본 문제를 해결해야 전착물의 효과적인 회수

가 가능하게 된다.

[0014] 5. 전해질로 사용된 염의 조성은 LiCl, KCl, NaCl 등의 염화물과 LiF, KF, NaF등의 불화물 또는 이들의 공정조성(eutectic composition)등이며 장시간 조업 시 염내에 불순 귀금속 입자가 지속적으로 누적되게 되며, 물리적 격리막으로 분리가 불가능한 미분들은 염과 함께 전착물에 공전착이 가능하여 반드시 전해질 교체작업이 수반되어야한다. 그리고 전해질로 사용된 염은 염화물 또는 불화물로서 환경규제물질로 분류되기 때문에 반드시 재활용공정을 통하여 물질수지 측면에서 closed system을 구축해야한다.

[0015] 본 발명의 해결과제는 이상에서 언급된 것들에 한정되지 않으며, 언급되지 아니한 다른 해결과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해되어 질 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0016] 상기와 같은 목적을 달성하기 위하여 본 발명은 재료별 자유에너지 차이에 따라 결정되는 산화/환원 전위차를 이용하여 목적원소를 회수하는 용융염 전해정련법에 있어서, 오프 그레이드 Zr 스크랩을 위치시키는 양극, 전착물이 회수되는 음극, 참조전극, 전류 인가가 가능한 일정 전위기(Potentiostat) 및 이온성 액체인 용융염을 전해질로 포함하는 전해 정련셀을 형성하는 단계; 및 상기 양극과 상기 음극 사이에 인가전류밀도 및 컷 오프 포텐셜(Cut-Off Potentials)을 제어하여 Zr을 상기 양극으로부터 음극으로 이동시켜 전착시키는 단계;를 포함하며, 상기 전해질은 불화물 전해질 조성을 사용하여 정련시 동종이온간 불균화반응을 억제시키며, 오프 그레이드 Zr의 주요 불순물 원소를 배제하고 순수한 Zr만 선택적으로 회수하는 것을 특징으로 하는 용융염 전해정련법을 제공한다.

[0017] 또한, 상기 컷 오프 포텐셜은 -0.75V 내지 -1.5V 인 것을 특징으로 한다.

[0018] 또한, 상기 인가전류밀도는 $31.25\text{mA}/\text{cm}^2$ 내지 $250\text{mA}/\text{cm}^2$ 인 것을 특징으로 한다.

[0019] 또한, 상기 불화물 전해질은 LiF-KF 공융염 조성에 ZrF_4 가 wt%로 5% 내지 10% 인 것을 특징으로 한다.

[0020] 또한, 상기 양극과 음극사이에 Ni 소재의 격리막을 배치하여 전해정련공정 중 귀금속 불순물입자가 전착물에 공전착 되는 것을 차단하는 것을 특징으로 한다.

[0021] 또한, 상기 격리막의 사이즈는 100nm 내지 $1\mu\text{m}$ 인 것을 특징으로 한다.

[0022] 또한, 상기 전해 정련셀은 불활성분위기이며 모든 물질의 유입은 앤티챔버를 통해서 이루어지는 클로즈드 시스템인 것을 특징으로 한다.

[0023] 또한, 상기 전착시키는 단계 후 염을 재활용하기 위해서 1000℃이상 0.2torr에서 진공증류를 하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

[0024] 본 발명은 기존의 Zr 스크랩을 재활용하기 위한 공정과는 다른 방법으로 전기화학적 물성차이를 이용하여 Zr을 분리하는 기술이다. 도 4에 도식한 공정도를 보면 기존 기술은 염소가스를 사용하여 ZrCl_4 로 제조한 뒤, 용융된 Mg을 이용하여 고온에서 환원을 실시하고 그 후 용매추출을 통하여 순수 Zr만을 분리하는 것으로 다단의 공정으로 인한 경제적 문제 및 환경문제를 동시에 가지고 있었다. 그에 반해 본 발명은 단일 공정으로 전해정련을 통하여 Zr을 선택적으로 회수할 수 있으며 전해질로 사용한 염도 재활용이 물질수지 측면에서 Closed System 구축이 가능하여 기존기술에 비해 친환경성, 경제성을 동시에 만족할 수 있는 효과가 있다.

[0025] 본 발명의 효과는 이상에서 언급된 것들에 한정되지 않으며, 언급되지 아니한 다른 효과들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해되어질 수 있을 것이다.

도면의 간단한 설명

[0026] 도 1은 Zr Sand로부터 원자력발전용 핵연료피복관 집합체까지의 전체 제조공정과 공정 중 발생하는 스크랩에 대

한 도식이며

도 2는 본 특허에서 기술한 온, 오프 그레이드 Zr의 재활용기술에 대한 기술모식도이며

도 3은 Zr과 Zr scrap내의 주요불순물간 전기화학적 환원전위비교도이며

도 4는 기존 오프 그레이드 Zr 스크랩을 재활용기술과 본 특허에서 제안하는 기술과의 비교도 이며

도 5의 (a)는 Zr^{4+} 이온종이 전해질내에서 Disproportionation 반응에 의하여 낮은 이온가수인 $Zr^{3+,2+,1+}$ 로 되는 내용의 도식도 이며, (b)는 염화물과 불화물비율에 따른 전해질내 Zr이온의 가수변화를 나타낸 것이다.

도 6은 불화물염과 Zr사이의 예비 합성 실험을 통하여 도 5의 $X^F/X^{Zr} > 6$ 이상 시 Zr^{4+} 이온 안정화 원소가 생성여부에 대한 XRD분석결과이며,

도 7의 (a)는 Initiator 첨가물인 ZrF_4 를 첨가하지않은 LiF-KF 공융염의 Cyclic Voltametry이며, (b)는 LiF-KF-1wt% ZrF_4 염의 Cyclic Voltametry 이고, (c)는 LiF-KF-6wt% ZrF_4 염의 Cyclic Voltametry이며, (d)는 LiF-KF-6wt% ZrF_4 염조성에서 인가전류에 따른 전압 분극곡선이며,

도 8은 공정변수는 인가전류변화에 따른 Chronopotentiometry곡선비교도이며,

도 9는 인가전류밀도 변화에 따라 전해정련 실험을 실시한 직후 전극봉에 전착사진(a~d)와 최소전류밀도 인가조건인 $31.25mA/cm^2$ 조건에서 전착 후 전극봉에서 분리된 전착물(e)과 본 분리물의 잔존염제거를 위하여 Washing을 실시한 뒤 전착물(f)의 사진이며,

도 10은 인가전류밀도 변화에 따라 전착을 실시한 뒤 전극봉에서 전착물을 분리한 후 Washing을 통해 잔존염을 제거한 전착물의 입도비교도이며,

도 11의 (a) 인가전류밀도변화에 따라 전착을 실시한 후 Washing 된 전착물의 XRD분석결과 이며(a: $31.25mA/cm^2$, b: $62.5mA/cm^2$, c: $125mA/cm^2$, d: $250mA/cm^2$), (b)는 ICP-MS 성분분석결과이며,

도 12는 인가전류밀도변화에 따라 전착을 실시한 후 Washing 된 전착물을 SEM으로 관찰한 미세조직 사진 이며(a: $31.25mA/cm^2$, b: $62.5mA/cm^2$, c: $125mA/cm^2$, d: $250mA/cm^2$),

도 13은 인가전류밀도 $31.25mA/cm^2$, b: $125mA/cm^2$ 조건에 대하여 SEM으로 확대관찰한 조직사진이며,

도 14는 인가전류밀도 $31.25mA/cm^2$ (인가전류량: 0.5A, 4시간), $250mA/cm^2$ (인가전류량: 0.5A, 4시간) 2조건에 대하여 TGA 분석 그래프 비교도이며,

도 15는 사용후 염 바닥부에 가라앉은 귀금속입자예를 염으로부터 분리한 뒤 EDS를 이용하여 조성면분석한 결과 사진이며,

도 16은 초기 조건으로 LiF, KF, ZrF_4 1mole의 분위기에서 Ni 1mole 첨가시 반응성여부 판단을 위하여 HSC Chemistry를 이용하여 상평형에 대하여 계산한 결과 이며,

도 17은 염 증류실험을 위한 예비계산 결과로서 HSC Chemistry를 이용하여 온도변화에 따른 증기압 변화에 대하여 계산한 결과이며,

도 18은 기압과 온도를 변화시키며 염의 증량변화를 시간에 따라 측정한 실험결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

이하에서는 첨부한 도면을 참조하여 본 발명에 의한 용융염 전해정련법을 이용하여 오프 그레이드 스크랩으로부터 순수한 Zr을 회수하는 방법의 바람직한 실시예들을 자세히 설명한다. 우선 각 도면의 구성요소들에 참조부호를 부가함에 있어서, 동일한 구성요소들에 대해서는 비록 다른 도면상에 표시되더라도 가능한 한 동일한 부호를 가지도록 하고 있음에 유의해야 한다. 또한, 본 발명을 설명함에 있어, 관련된 공지 구성 또는 기능에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한 설명은 생략한다.

본 발명은 오프 그레이드 Zr 스크랩의 재활용을 위하여 기존의 염소화 및 Kroll공정을 결합한 방법과는 다른 기

술로서 원소별 고유물성인 산화/환원 전위차를 이용하여 스크랩 내의 Zr만을 선택적으로 회수하도록 하였다. 실험 절차에 대해 자세히 기술하면 산소와 수분이 10ppm이하로 제어된 Ar분위기의 Globe Box에서 모든 공정이 진행되며 모든 물질의 유입은 앤티챔버(Antechamber)를 이용하여 본 분위기에서 용융염과 화학적으로 안정한 Ni crucible을 용융염 전해정련 셀 구조소재로 사용하였다. 전극 구성은 3전극 구성을 하였으며 양극(Anode)에서 오프 그레이드 Zr 스크랩이 위치하면 전착물이 회수되는 음극은 STS 304강을 이용하였다. 참조전극은 Ni wire (직경, 0.05mm)를 사용하였다. 전해정련 시 셀 온도는 700℃에서 진행하였다. 전류 인가 시에는 0 ~ 10A까지 전류 인가가 가능한 Potentiostat를 사용하였다. 전착은 Chronopotentiometry기법(시간에 따른 일정 전류 인가)을 통해 실시하였으며 전착물을 회수하여 성분검사 및 조직학적 특성평가를 실시하였다.

[0029] 도 2를 보면 공정 중에 양극에서 오프 그레이드 Zr 스크랩 중 주요불순물인 Nb, Sn, Fe를 배제 하고 Cut-off potential을 제어하여 Zr만 양극 용해시킨 후 음극에 전착시키는 개념이다.

[0030] 1. Zr 스크랩의 주요 불순원소 Sn, Nb, Fe 등을 Zr과 효과적으로 분리하기 위하여 전기화학적 고유 물성인 산화/환원을 위한 Cut-Off Potentials을 제어하여 전착을 수행하였으며, 각각의 원소들과 Zr과의 환원전위 비교도를 도 3에 도식하였다.

[0031] 2. Nb, Fe등과 달리 Sn은 입자형태로 양극에서 분리 시 셀온도인 700℃이하의 용점인 232℃를 가지므로 용융염 내에서 액상으로 존재하게 된다. 본 원소를 Zr전착물과 분리하기 위해서는 귀금속 불순물입자의 공 전착뿐만 아니라 전해질로 사용되는 염의 공전착을 방지하여 전착물 내부에 염의 공전착에 기인한 Sn의 함량을 최소화 시키야 한다. 그리하여 본 문제를 해결하기 위해서 조밀전착이 가능한 낮은 전류밀도인가를 통한 전착물 내의 염의 함량제어를 실시하였다.

[0032] 3. 전해정련공정 중 귀금속 불순물입자들은 1~10 μ m의 입도범위 내에서 염내 누적되게 되며 이는 전착물에 공전착이 되어 전착물의 순도에 악영향을 미칠 수 있다. 그리하여 본입자들을 제어하기 위하여 물리적 격리막(재질: Ni, 100nm<Mesh size <1 μ m)을 이용하여 전착물의 오염을 원천적으로 차단가능성을 판단하였다.

[0033] 4. 불순물 원소인 Sn의 순도제어 뿐만 아니라 Zr은 활성금속류로서 미분으로 전착 시 대기 노출 시 자연 발화되는 특성이 있어 반드시 전착물의 형상을 조대/조밀하게 제어할 필요가 있다. 그리하여 본 특허에서는 다양한 인가전류밀도 제어를 통하여 전착형상을 제어하였다.

[0034] 5. 불균화 동종반응인 Disproportion 반응에 의하여 Zr이온들은 재산화을 거쳐 낮은 가수의 이온으로 천이하며 이때 기전착된 Zr은 유실도 수반할 수 있게 된다. 열역학 계산 프로그램은 HSC Chemistry로 계산 한 결과 Zr이온은 다음과 같은 반응식에 의하여 재산화될 수 있다.

[0035]
$$\text{Zr}^{4+} + \text{Zr} \rightarrow 2\text{Zr}^{2+} \quad G_{f700} = -21.195\text{kJ/mol}$$

[0036] 본 반응은 Zr^{4+} 이온이 안정적 전착에 방해요인으로 작용 할 수 있기 때문에 기존 다른 연구에서 보고되던 NaCl-K₂ZrF₆계 전해질이나, LiCl-KCl전해질과는 다른 불화물계 전해질을 선택하여 Disproportionation반응을 억제한 상태에서 전착을 실시하였다.

[0037] 6. 사용후 염은 불화물 및 염화물로서 제조 시 환경적으로 문제가 될 수 있는 염소화 및 불소화공정이 불가피하여 반드시 재활용을 통한 환경적 부담을 줄여야 한다. 하지만 염 매질은 입자형태의 귀금속(noble metal) 불순물 이외에 여타 다른 불순물이 없기 때문에 증기압을 이용하여 선택적으로 회수하여 고순도의 염으로 재활용을 실시하였다.

[0038] 본 발명은 상기와 같은 목적을 달성하기 위하여, 도 2에 첨부한 공정모식도를 보면 직접 분류/세척공정 후 바로 사용이 가능한 On-grade Zr이 아닌 단종/이종합금이나 산화가 많이 되어 직접 사용이 불가능한 Scrap, 즉 Off-grade Zr을 다시 ASTM B349 Nuclear grade Zr Sponge로 정제하기 위함이며 동종합금원소에 불순원소들을 배제하고 순수한 Zr만 선택적으로 회수하기 위하여 용융염전해정련법을 채택하였다. 용융염은 LiF-KF용융염 조성(용점: 492℃) Initiation 화합물로서 ZrF₄를 첨가한 뒤 전해정련을 실시하였다. 양극에는 Off-grade Zr Scrap을 장입하였으며 음극은 Stainless steel rode를 사용하였다. 공정은 산소와 수분이 10ppm이하로 제어된 Glove Box에서 진행하였으며, 모든 물질의 유입은 Antechamber를 이용하여 진공도를 약 10⁻² torr까지 제어한 뒤 불활성 Ar가스를 Purging한 후 Glove Box로 이동시켰다.

- [0039] (실시 예 1)
- [0040] 천이금속류인 Zr은 전해정련시 전해질내에서 다양한 이온종으로 존재하며 동종이온간 불균화 반응인 Disproportionation반응을 발생시킨다. 도 5에 본 내용을 도식하며 또한 높은 이온 가수의 이온이 전착시 조대 전착물을 형성시키기 때문에 Zr의 경우 Zr^{4+} 이온이 안정적 전착이 필요하다. 하지만 Disproportionation반응에 의해 Zr^{4+} 이온은 상기 화학식 (1)에 의하여 Zr^{2+} 이온으로 변화될 수 있다. 또한 본 반응 중 음극에 전착된 Zr의 재용해로 인한 안정적 전착이 불가능해 질 수 있기 때문에 Disproportionation을 억제하고 전착을 진행해야한다. Girgonov, journal of electrochemistry, 25(1995),993~1003을 살펴보면 물분율 X_F/X_{Zr} 가 6이상이 되면 Zr^{4+} 이온이 안정적으로 전착된다는 보고가 있다. 그리하여 본 특허에서는 상기 종전연구에서 연구한 내용을 바탕으로 불화물염 분위기에서 상기화학식 (1)의 반응에 의한 산화 반응을 억제하는지에 대한 합성 실험을 실시하였다. 합성조건은 하기와 같은 4조건이며, 합성온도는 700℃, 분위기는 산소와 수분이 배제된 Glove Box(ppm of O_2 and $H_2O > 50ppm$)에서 진행되었다.
- [0041] 합성조건은 다음과 같다. (a)물분율 1:1 =Zr : ZrF_4 , (b)물분율 1:1:1 = KF : Zr : ZrF_4 , (c)물분율 LiF: ZrF_4 :Zr = 1:1:1 (d)물분율 1:1:1:1 = KF-LiF- ZrF_4 -Zr
- [0042] 합성을 실시한 후 합성물에 대하여 XRD를 상분석을 실시하고 그 결과를 도 6에 나타내었다. 실험 결과 (a)조건에서는 우려하던 ZrF_2 가 형성되어 Zr^{4+} 이온의 산화반응이 일어났으나, 불화물이 충분한 (b),(c),(d)조건에서는 K_2ZrF_6 , K_3ZrF_7 , Li_2ZrF_6 , $LiKZrF_6$ 등 Zr^{4+} 이온이 형성되는 것을 확인하였다.
- [0043] (실시 예 2)
- [0044] 상기 예비실험을 통하여 화학적으로 Zr^{4+} 이온이 안정한 염분위기 조절을 실시할 수 있는 LiF-KF공용조성 ZrF_4 의 함량을 변화시키며 전기화학적 분석법인 Cyclic Voltametry(이후 CV)를 실시하였다. 본 분석을 위하여 Working Electrode(이후 W.E.)는 Mo wire(99.9wt%, 직경: 0.8mm)를 사용하였으며, Counter Electrode(이후 C.E.)는 상용화금속 중 전기화학적으로 매우 안정한 Pd Plate(너비: 10mm, 높이: 5mm)를 사용하였다. Reference Electrode(이후 R.E.)는 Quasi Electrode로서 Ni wire(99.9%, 0.8mm)를 사용하였다.
- [0045] 도 7의 (a)에 ZrF_4 를 첨가하지 않은 LiF-KF Blank salts를 Scanning rate를 50~200mV까지 변화시키며 측정한 결과 K이 전기화학적으로 용해되는 피크 이외에 다른 피크를 살펴볼 수 없었고, (b)에 본 Blank salts 조성에 1wt% ZrF_4 를 첨가한 후 CV를 측정한 결과 약 1.3V에서 Zr^{4+} 이온의 환원전위가 관찰되었다. 하지만 Zr^{4+} 이온의 환원전위의 Peak Current density가 약 30mA/cm²을 매우 낮기 때문에 효과적인 전착이 어려울 것으로 판단되었다. 그리하여 ZrF_4 의 함량을 6wt%로 증가 시킨 뒤 CV를 측정한 결과를 (c)에 나타내었다. ZrF_4 의 함량을 증가시킨 결과 동일한 환원전위인 약 1.3V에서 1wt%의 경우와 같이 환원피크가 관찰되었으며, Peak Current density가 약 1000mA/cm²정도로 크게 나타나 안정적 전착이 이루어질 수 있을 것으로 판단되었다. 본 염 조성인 LiF-KF-6wt% ZrF_4 조건에서 인가전류밀도 변화에 따른 W.E.(Zr scrap)와 C.E.(Stainless steel rod)간 전압분극을 관찰하고 이를 (d)에 나타내었다. 본 분석결과 전해질의 안정성 및 Zr^{4+} 이온의 안정적 전착을 위하여 250mA/cm²이내의 인가전류밀도 내에서 실험을 진행해야 함을 알 수 있었다.
- [0046] (실시 예 3)
- [0047] 상기 예비합성 실험과 CV의 실험을 통하여 Zr^{4+} 이온의 안정적 전착 조건을 확보한 가운데 전착 실험을 실시하였다. 전착은 시간과 전류를 조절한 뒤 전압을 측정하는 Chronopotentiometry(이후 C.P.)를 방법으로 진행하였고 전착을 실시하였다. C.P. 실험결과를 도 8에 첨부 한다. 전착 실험 결과 인가전류량이 가장 높은 4A0.5hr(전류 밀도: 250mA/cm²)에서도 음극환원전위가 1.2V를 나타내었으며 인가전류밀도가 낮아질 수 낮아져서 0.5A 4hr 실험

험을 진행 시 환원전위는 약 0.5V로 낮아졌다. 전착을 직 후 전착 형상을 관찰한 것을 도 9에 나타내었다. 높은 전류 밀도인 $250\text{mA}/\text{cm}^2$ 조건에서는 염과 함께 Zr이 미분으로 전착되어 검은색을 띤 것을 확인 할 수 있으며, 본 현상은 낮은 전류밀도로 갈수록 줄어들어 최소전류밀도 인가조건인 $31.25\text{mA}/\text{cm}^2$ 조건에서는 금속성을 띤 metal chip 형태의 전착물이 쉽게 분리되는 것을 확인하였다. 본 전착물에 염을 제거하기 위하여 Washing 실시 하고 전착물의 입도비교를 도 10에 나타내었다. 최대 전류 밀도 조건($250\text{mA}/\text{cm}^2$)에서는 분말형태의 전착물을 확인 할 수 있었으며, 인가전류밀도가 낮아질수록 전착물의 입도는 증가하여 최대전류밀도 인가조건에서는 최대 3mm 이내로 형성된 조대전착물을 확인할 수 있었다.

[0048] (실시 예 4)

[0049] 상기 전착물에 대하여 4가지의 전류밀도에 따라 전착을 실시한 후 Washing을 통해 잔존염을 제거한 시편에 대하여 XRD분석을 실시하고 그 결과를 도 11 (a)에 도식하였다. XRD분석결과 최대 전류 밀도 조건($250\text{mA}/\text{cm}^2$)에서 유일하게 ZrO_2 피크가 관찰되고 다른 모든 조건에서는 모두 Zr단상의 피크만 나타내는 것을 확인하였으며 미분에서 ZrO_2 가 형성된 것은 활성금속인 Zr이 가지는 높은 산화성에 기인한 것으로 판단된다. 또한 전류밀도 변화에 따라 정련을 실시한 전착물의 불순물 함량을 ppm단위까지 측정하기 위하여 ICP-MS으로 정량 성분분석을 실시한 결과를 도 11의 (b)에 나타내었다. 분석결과 주요불순원소 중 Nb은 Zr과 환원전위차가 크기 때문에 전해정련을 통하여 효과적 분리가 가능한 것으로 나타냈으며, Fe는 Zr 환원전위차가 크지 않으나 낮은 전류밀도 조건에서 함량을 50ppm이하로 제어하여 전류밀도제어를 통한 환원전위 조절로 제어가 가능할 것으로 판단된다. Sn의 경우는 상기 Sn, Fe와는 다른 거동을 나타내는데 Nb의 용점은 232°C 로서 전해조온도인 700°C 보다 낮기 때문에 양극에서 용해되면서 많은 부분이 액상화되어 염과 함께 액상 혼합물을 형성할 것으로 판단되며, 이는 염이 공전착 (co-deposition) 시 전착물 내 Sn의 양은 증가할 것이다. 그러므로 내부에 염을 가지지 않은 조밀한 전착물 제조가 중요한 것으로 판단된다.

[0050] (실시 예 5)

[0051] 도 12, 13에 전착물의 미세구조를 확인하기 위하여 SEM을 관찰한 그림을 나타내었다. 전착물은 모두 수지상 형상을 나타내고 있었으며 확대해 관찰해보면 높은 전류밀도($125\text{mA}/\text{cm}^2$)를 인가한 조건에서는 표면에 염이 잔존하던 흔적으로 보이는 물결무늬의 조직을 나타내어 내부 조직이 다공성의 구조를 지니고 Washing으로 제거될 수 없음으로 내부에 염이 아직 잔존할 것으로 판단되나, 낮은 전류 밀도($31.25\text{mA}/\text{cm}^2$)를 인가한 미세구조 매우 치밀하게 형성하여 높은밀도를 지니는 것을 확인하였다. 상기 기재한 잔존염의 전착물 내부에 잔존함을 증명하고 전착물의 산화율을 측정하기 위하여 열중량분석결과를 도 14에 나타내었다. 열중량분석 조건은 분위기는 대기분위기에서 진행하였으며 승온속도는 $5^\circ\text{C}/\text{min.}$ 로하여 1000°C 까지 증가시킨 후 1000°C 에서 3시간 유지시켰다. 분석결과 인가전류밀도가 높은 조건($250\text{mA}/\text{cm}^2$)에서는 TG분석 중 중량 손실이 나타난 것을 확인할 수 있었고 중량분실 온도는 920°C 이상의 온도에서 나타났다 이는 전착물 내에 존재하는 염이 기화되서 중량손실이 발생한 것으로 판단되며, 조밀하게 전착된 최소전류밀도 인가조건($250\text{mA}/\text{cm}^2$)에서는 중량변화가 거의 없으며 이론산화율 (132%)보다는 약간 낮은 125%를 나타내었으며 대기중에서 작업을 진행하였고, XRD상에서 Zr 단일피크만 관찰된 것으로 보아 Zr전착물내의 산소비율은 낮은 것으로 판단된다.

[0052] (실시 예 5)

[0053] 전착 실험을 실시한 후 사용후 염내 바닥에 누적된 귀금속 불순물입자에 대하여 샘플링을 실시하고 EDS mapping을 실시한 것을 도 15에 나타내었다. 예상과 같이 귀금속들은 $10\mu\text{m}$ 이내의 입도범위를 가지는 것을 SEM이미지 상에서 관찰되었으며 성분조사 결과 Nb, Sn등이 입자 형태로 바닥에 누적된 것을 확인하였다.

[0054] (실시 예 6)

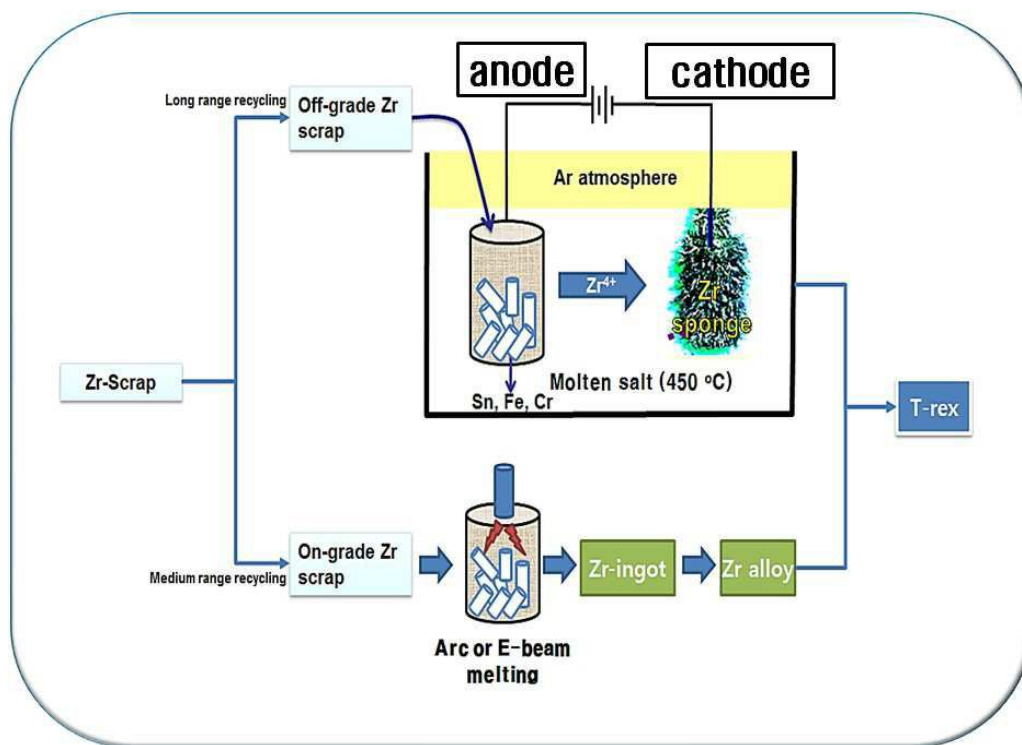
- [0055] 상기 실시 예 5에 기재한 귀금속 불순입자들은 입자형태로 존재하며 격리막(Ni mesh > 1 μ m)을 전해질로 사용된 염과 전착이 일어나는 음극봉 사이에 설치를 통하여 물리적으로 분리가 가능하다. Ni mesh의 용융염내의 안정성을 평가하기 위하여 HSC Chemistry를 이용하여 계산을 실시하고 도 16에 나타내었다. 각각 1mole의 LiF, KF, ZrF₄의 조성에서 Ni 1mole 첨가시 평행상에 대하여 온도변화(25℃~1000℃)를 주며 계산을 실시하였다. 계산 결과 Ni은 Glove box내의 용융염 분위기에서 매우 안정한 것을 확인할 수 있어서 구조적으로 격리막으로 사용할 수 있을 것으로 판단된다.
- [0056] (실시 예 7)
- [0057] 사용 후염을 재활용하기 위하여 진공증류를 통해 가능성을 판단하였다. HSC chemistry을 이용해 염의 온도 변화에 따른 증기압을 계산 한 결과 도 17에 나타내었다. 계산 결과 일반적인 10⁻² torr 정도의 진공도에서 3가지 염조성(LiF, KF, ZrF₄)모두 900℃이상의 온도에서 기화가 가능하다는 계산 결과가 나왔으며, 이를 바탕으로 도 18에 진공도 변화(0.2~50 torr)에 따른 승온시 사용 후 염의 중량변화 실시하고 그 결과를 도식하였다. 실험결과 1000℃이상 가열 시 0.2torr에서 기화율이 40%이상으로 효율적으로 진공증류를 통해 순수염을 회수한 것을 확인할 수 있었다.
- [0058] 이상의 설명은 본 발명의 기술 사상을 예시적으로 설명한 것에 불과한 것으로서, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 본 발명의 본질적인 특성에서 벗어나지 않는 범위에서 다양한 수정 및 변형이 가능할 것이다. 따라서, 본 발명에 개시된 실시예들은 본 발명의 기술 사상을 한정하기 위한 것이 아니라 설명하기 위한 것이고, 이러한 실시예에 의하여 본 발명의 기술 사상의 범위가 한정되는 것은 아니다. 본 발명의 보호 범위는 아래 청구범위에 의하여 해석되어야 하며, 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 기술 사상은 본 발명의 권리 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 할 것이다.

도면

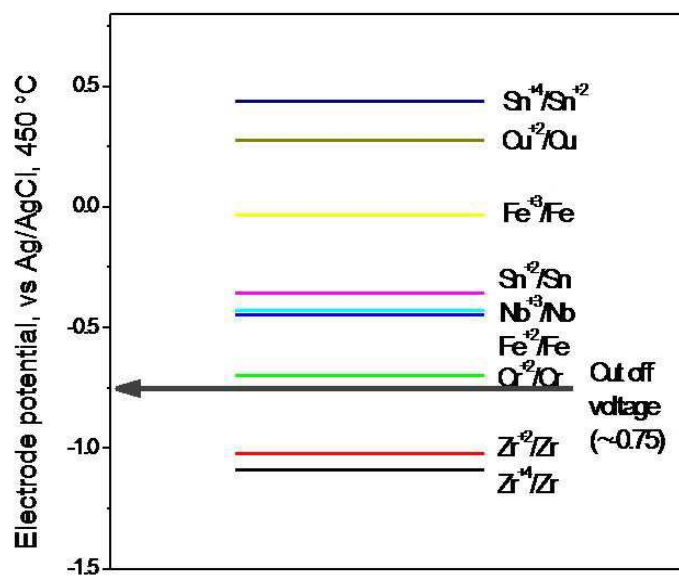
도면1



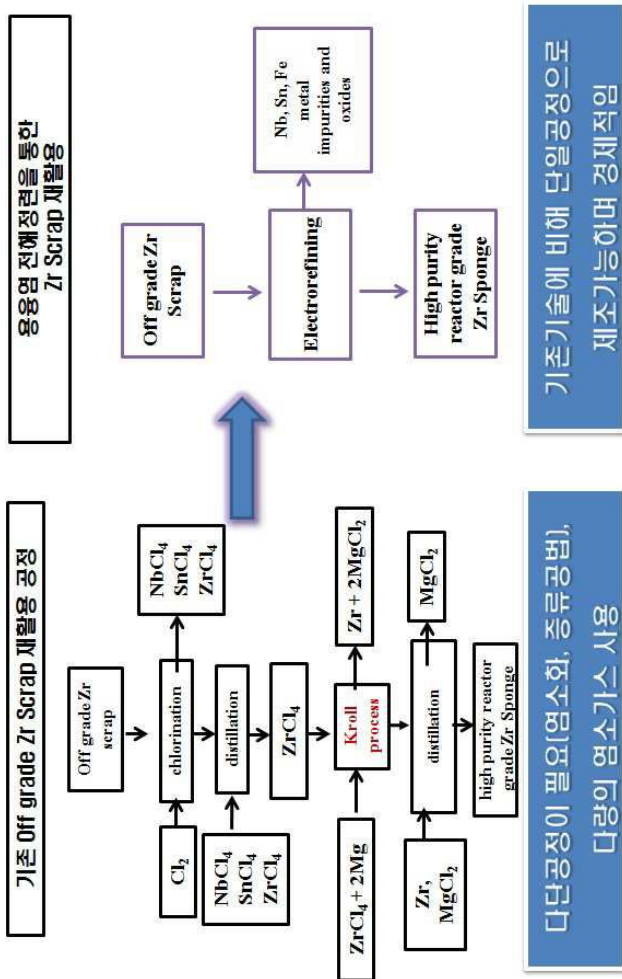
도면2



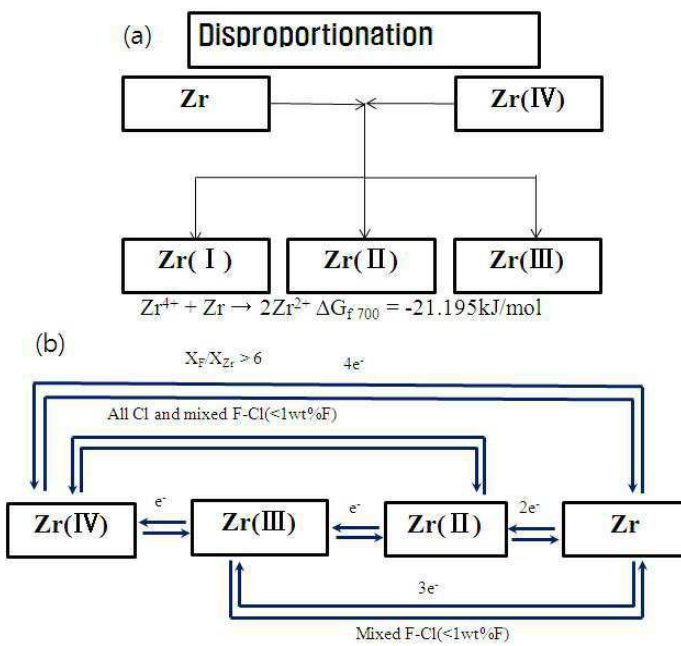
도면3



도면4

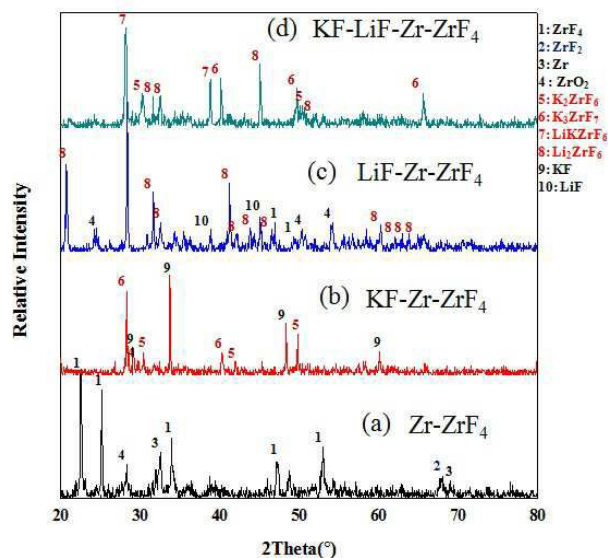


도면5

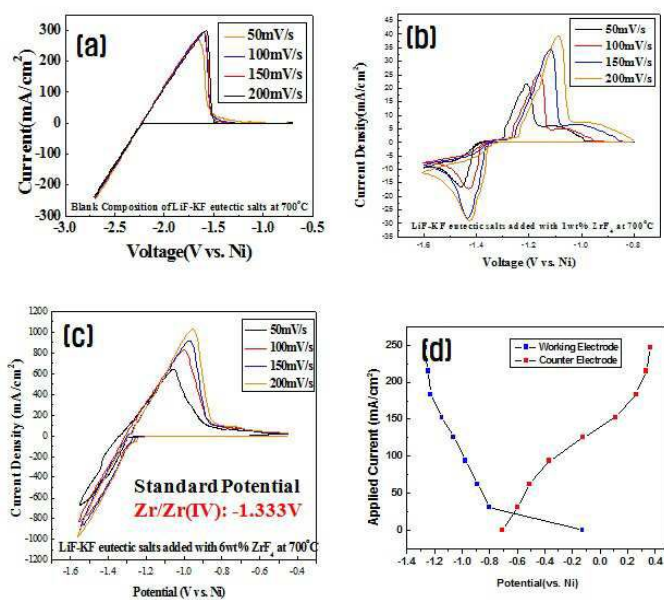


Ref. A. Girginov etc. Journal of applied electrochemistry 25 (1995) 993-1003

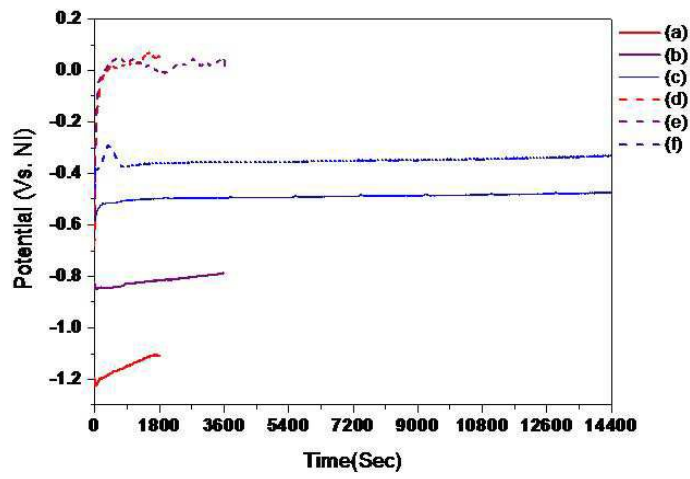
도면6



도면7



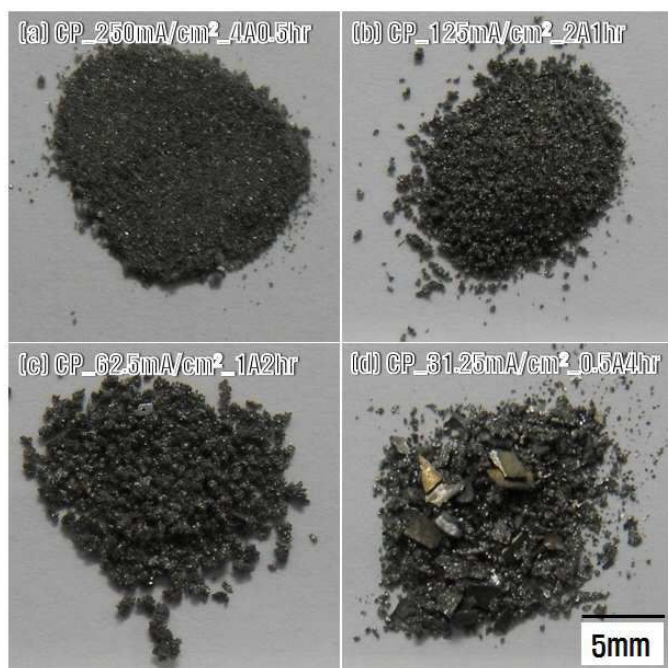
도면8



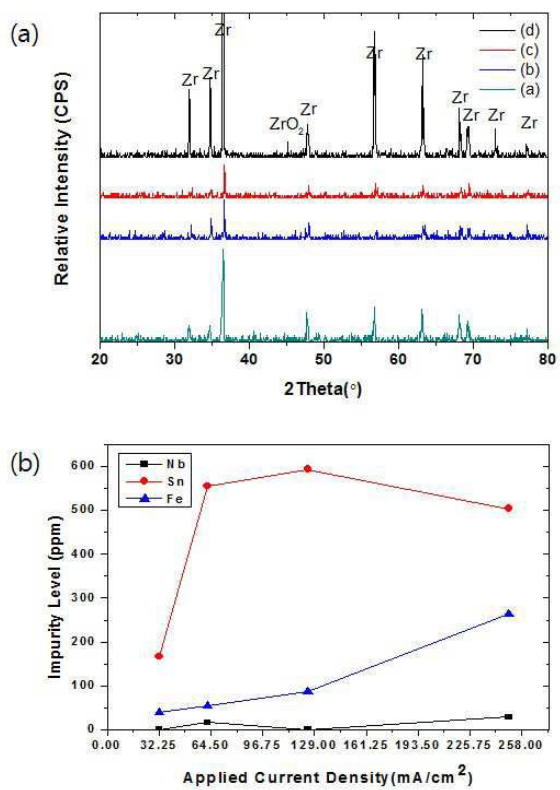
도면9



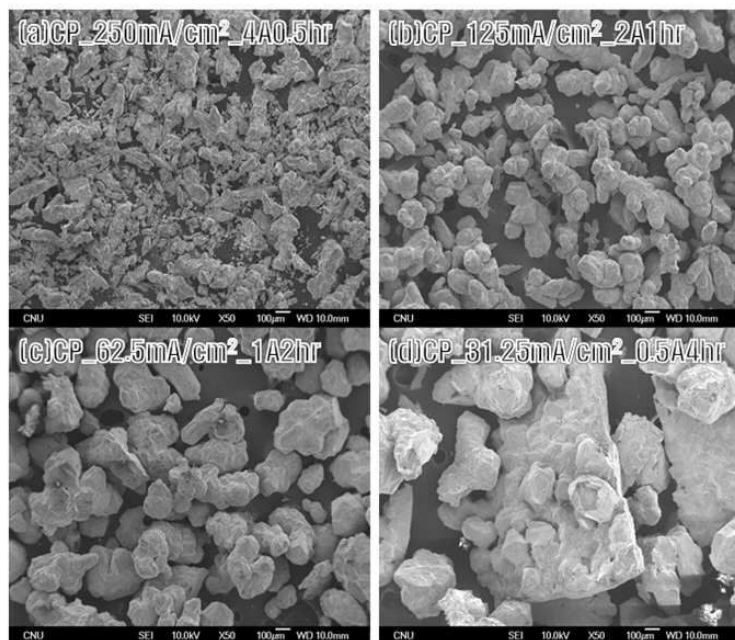
도면10



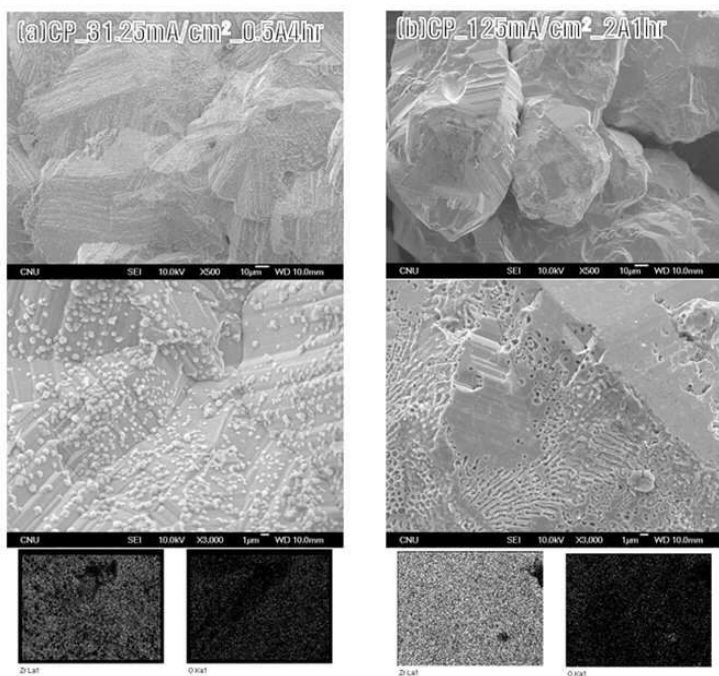
도면11



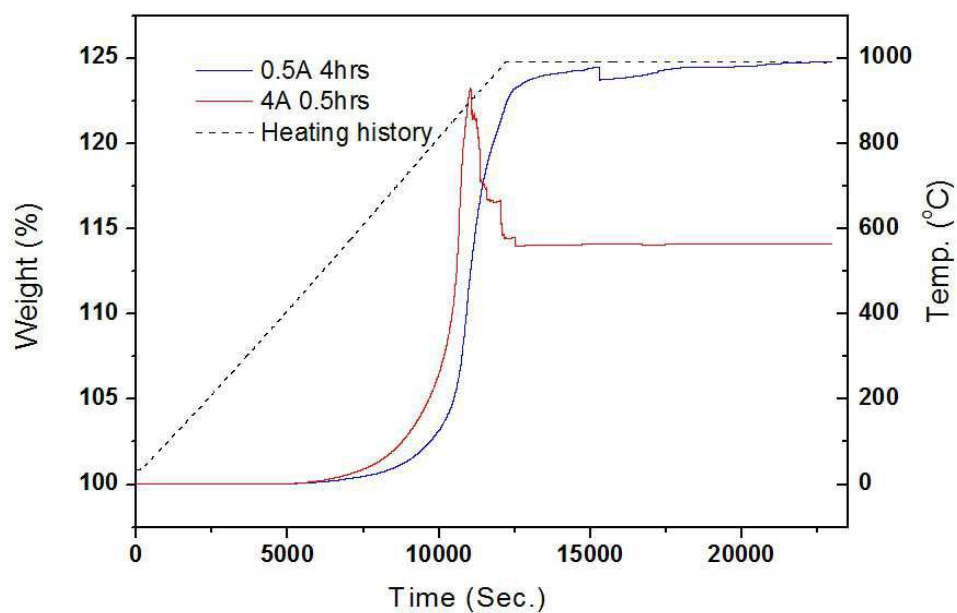
도면12



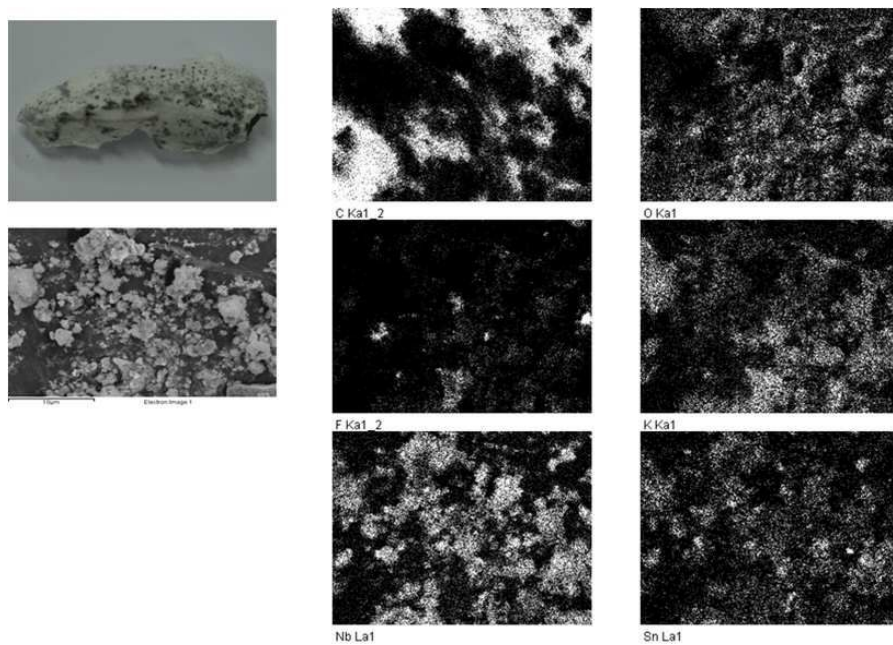
도면13



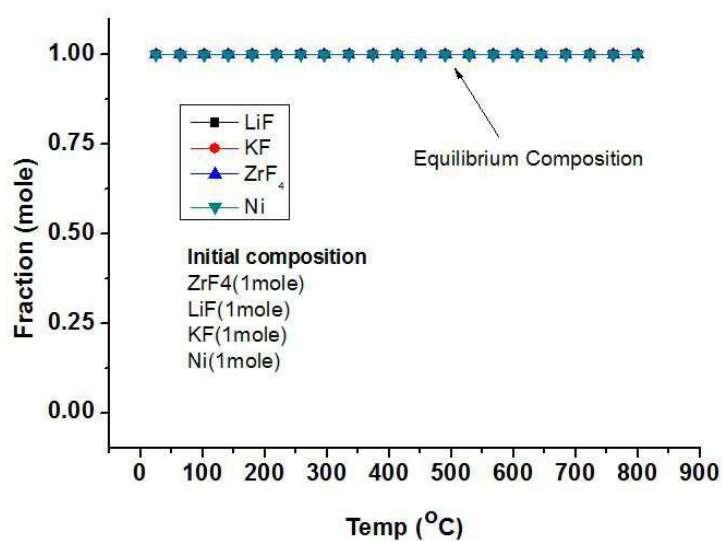
도면14



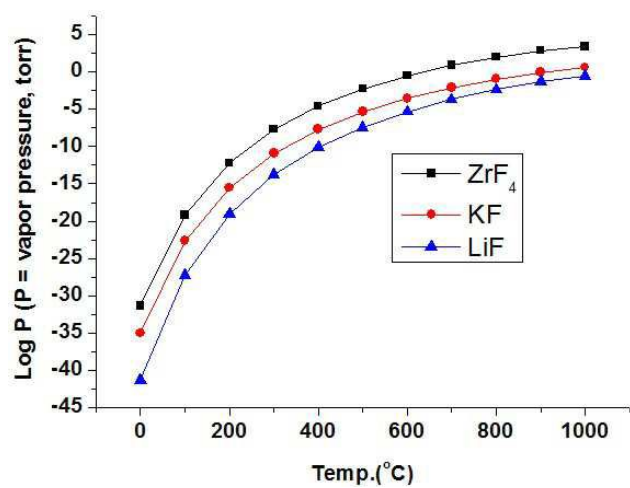
도면15



도면16



도면17



도면18

