(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년09월26일
(11) 등록번호 10-1444589
(24) 등록일자 2014년09월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C25C 3/00 (2006.01) *C25C 3/08* (2006.01)
C25C 3/26 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2013-0034339
(22) 출원일자 2013년03월29일
심사청구일자 2013년03월29일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020130024396 A
KR101163375 B1
KR100947836 B1

(73) 특허권자
충남대학교산학협력단
대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)
(72) 발명자
이종현
대전 유성구 엑스포로123번길 65-38, 202동 703호 (도룡동, 스마트시티주상복합아파트)
박경태
대전 유성구 문화원로 119, 607호 (봉명동, 봉명시티빌)
정선교
대전 유성구 배울2로 133, 202동 402호 (용산동, 경남아너스빌2단지)
(74) 대리인
특허법인이룸

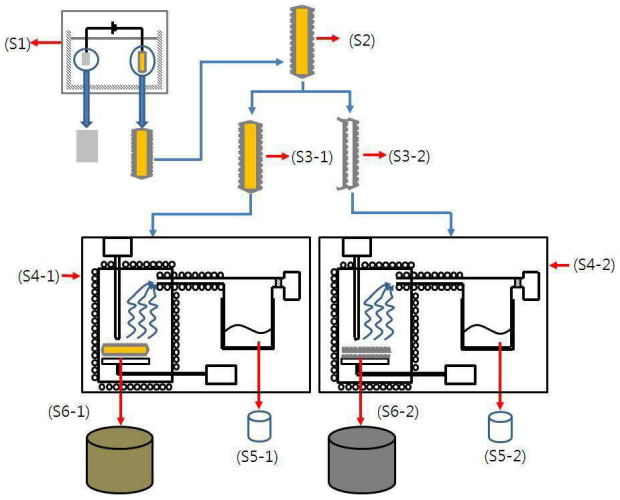
전체 청구항 수 : 총 12 항 심사관 : 정승두

(54) 발명의 명칭 **용융염 전해정련법을 이용한 금속 스크랩으로부터 고순도 금속 제조방법 및 염증류 통합 잉곳 제조 장치**

(57) 요 약

본 발명은 용융염 전해정련법을 이용한 금속 스크랩으로부터 고순도 금속 제조방법 및 염증류 통합 잉곳 제조 장치에 관한 것으로, 보다 상세하게는 전해셀 내에 음극에는 제조해야 할 모합금의 기지금속를 위치시키고, 양극에는 모합금의 첨가원소가 기지원소인 합금이나 스크랩을 위치시켜, 용융염 전해법을 통해 음극에 전착시키고, 모합금의 기지금속(음극), 첨가원소(전착물), 그리고 전착물에 공전착된 잔존염을 동시에 염증류 통합 잉곳 제조 장치에서 용해하여 모합금을 제조하는 방법에 관한 것이다.

대 표 도 - 도11



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	10040084
부처명	산업기술평가관리원
연구관리전문기관	충남대학교산학협력단
연구사업명	산업원천기술개발사업
연구과제명	Zr 스크랩 재활용률 90% 이상을 위한 자원재생 및 합금화기술 개발
기 여 율	1/1
주관기관	(주)한전원자력연료
연구기간	2011.06.01 ~ 2016.05.31

특허청구의 범위

청구항 1

열발생장치(80)가 부착되고, 피용해물내에 존재하는 잔존염을 휘발시키기 위해 외부에 다수개의 히터(60)가 배치되는 가열챔버(70);

상기 열발생장치(80)에 연결되고, 피용해물을 용해시키기 위해 열을 전달하는 전극봉(30);

상기 전극봉(30)의 일단에 위치하며, 피용해물이 장입되는 수냉 동몰드(20);

상기 수냉 동몰드(20)를 냉각시켜 수냉 동몰드(20)에 존재하는 모합금을 냉각시키기 위한 수냉 장치(90); 및

상기 가열챔버(70)의 일측에 배치되고, 가열챔버(70)의 상부에 필터(120)로 연결되며, 피용해물의 용해시 휘발된 잔존염을 휘수하기 위한 염회수조(100);를 포함하는 것을 특징으로 하는 염증류 통합 잉곳 제조 장치.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 열발생장치(80)는 아크 열발생장치, 고주파유도 열발생장치, 전자빔 열발생장치, 레이져 열발생장치 중 어느 하나 인 것을 특징으로 하는 염증류 통합 잉곳 제조 장치.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 염 회수조(100)에 기압제어 펌프 또는 가스주입장치(130)를 더 배치하여 기압제어를 통해 휘발된 염을 회수하는 것을 특징으로 하는 염증류 통합 잉곳 제조 장치.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 염 회수조(100)에 회수조 냉각부(110)를 더 배치하여 온도제어를 통해 휘발된 염을 회수하는 것을 특징으로 하는 염증류 통합 잉곳 제조 장치.

청구항 5

청구항 제 1 항의 염증류 통합 잉곳 제조 장치를 이용하고, 용융염 전해정련법을 이용한 고순도 금속 제조방법에 있어서,

용융염 전해질 내 음극에 모합금의 기지금속 전극을 사용하고, 양극에 첨가원소가 기지금속인 합금 스크랩을 장입하는 단계;

재료별 고유물성인 산화/환원 전위 제어를 통해 음극에 순금속을 전착시키는 단계;

전착된 음극을 염증류 통합 잉곳 제조 장치에서 용해시키면서 잔존염을 휘발시키는 단계;

휘발된 염을 기압제어 또는 온도제어를 통해서 회수하는 단계;

용해된 모합금을 냉각시키는 단계;로 구성되어 모합금을 제조하는 것을 특징으로 하는 고순도 금속 제조방법.

청구항 6

청구항 제 1 항의 염증류 통합 잉곳 제조 장치를 이용하고, 용융염 전해정련법을 이용한 고순도 금속 제조방법에 있어서,

용융염 전해질 내 음극에 모합금의 기지금속 전극을 사용하고, 양극에 첨가원소가 기지금속인 합금 스크랩을 장입하는 단계;

재료별 고유물성인 산화/환원 전위 제어를 통해 음극에 순금속을 전착시키는 단계;

전착된 음극에서 전착물을 분리시키는 단계;

분리된 전착물을 염증류 통합 잉곳 제조 장치에서 용해시키면서 잔존염을 휘발시키는 단계;

휘발된 염을 기압제어 또는 온도제어를 통해서 회수하는 단계;

용해된 전착물을 냉각시키는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 고순도 금속 제조방법.

청구항 7

제 5 항 또는 제 6 항에 있어서,

상기 음극소재는 Cu, Zr, Ti, Fe, Ni, Cr, W 중 어느 하나이고, 융융염의 액상범위 내에서 고상으로 존재하고 화학적으로 안정한 금속소재인 것을 특징으로 하는 고순도 금속 제조방법.

청구항 8

제 5 항 또는 제 6 항에 있어서,

상기 용융염 전해질은 전착물의 입도 및 형상을 제어하기 위해 불화물의 2원계, 3원계의 공융조성 또는 염화물과 불화물의 혼합물 공융조성인 것을 특징으로 하는 고순도 금속 제조방법.

청구항 9

제 5 항 또는 제 6 항에 있어서,

상기 용융염 전해정련법을 이용할 때 셀전위는 0.5 내지 2V인 것을 특징으로 하는 고순도 금속 제조방법.

청구항 10

제 5 항 또는 제 6 항에 있어서,

상기 회수하는 단계에서 회수된 잔존염을 다시 용융염 전해정련의 전해질로 재사용하는 것을 특징으로 하는 고순도 금속 제조방법.

청구항 11

제 5 항 또는 제 6 항에 있어서,

상기 양극소재는 U, Zr, Ti, Nd, Si, Ta 등 전기화학적으로 귀하여 습식전해에서 전해가 불가능한 원소 인 것을 특징으로 하는 고순도 금속 제조방법.

청구항 12

제 5 항 또는 제 6 항에 있어서,

상기 음극의 형상은 판상, 봉상, 코일, 후판 중 어느 하나 인 것을 특징으로 하는 고순도 금속 제조방법.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 용융염 전해정련법을 이용한 금속 스크랩으로부터 고순도 금속 제조방법 및 염증류 통합 잉곳 제조 장치에 관한 것으로, 보다 상세하게는 전해셀 내에 음극에는 제조해야 할 모합금의 기지금속를 위치시키고, 양극에는 모합금의 첨가원소가 기지원소인 합금이나 스크랩을 위치시켜, 용융염 전해법을 통해 음극에 전착시키고, 모합금의 기지금속(음극), 첨가원소(전착물), 그리고 전착물에 공전착된 잔존염을 동시에 염증류 통합 잉곳 제조 장치에서 용해하여 모합금을 제조하는 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 모합금 제조 기술은 필요로 하는 합금원소를 고농도로 제조하여 최종합금 제조 시 용해 및 합금화가 용이하게 하는 기술로서 용해/주조를 통한 금속소재 제조 시 널리 사용되고 있는 기술이다.

[0003] 예를 들어 Cu의 경우 Zn, Sn, Al, Si, Ni, Nb, Ti, W, Mo, Pb 등 다양한 원소와 합금화를 통하여 전기전자소재, 반도체소재, 초전도소재, 비정질소재, 초경소재, 구조소재 등으로 적용이 가능하며 첨가원소 중에는 Si, Nb, W, Mo, Ti, Zr 등 Cu보다 융점이 높은 금속류들은 안정적인 용해공정를 위해 모합금 제조선행이 필수이다. 모합금 제조 시 일정범위 내에서의 불순물에 대해서 민감하지 않은 소재군의 경우 합금 금속 스크랩류를 원료로 사용할 수 있으나 전자소재, 반도체소재와 같은 불순물원소에 특성이 크게 차이나는 소재의 경우 용해부터 철저한 관리가 요망된다.

[0004] 본 발명에서는 순수한 합금 첨가원소를 스크랩으로부터 회수를 통해 원료 물질로 사용하기 위한 기술로서 용융염 전해정련법을 고려하였다. 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 희유금속으로 부터 희토류 금속까지 회수가 가능한 기술이며 사용후 핵연료를 재활용하는 기술인 Pyroprocessing에도 적용되고 있다. 본 기술은 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.

[0005] 용융염은 전착물 회수 시 상온에서 응고되어 전착물과 함께 공전착 되며 본 공전착된 염은 불순물로 작용하여 전착물의 잉곳 제조 시 반드시 제거해야 한다. 기존방법에서는 염증류공정과 잉곳 제조 공정이 분리되어 있으며 구조재 부식문제가 있는 염회수 공정을 좀 더 효율적이며 단순화 시킬 필요가 있다.

[0006] 본 전착물의 금속제조에 대한 발명은 사용후 핵연료를 재활용하는 기술인 파이로프로세싱과 관련된 분야에서 주로 관찰되고 있다. ‘닫힌 챔버 염 증류 장치 및 이를 이용한 염 증류방법’과 ‘우라늄전착물로부터의 염 제거장치 및 이를 이용한 염 제거방법’ 모두 염증류공정과 잉곳 제조공정을 분리하는 진행을 기본으로 하고 있으며 염 증류공정과 잉곳 제조공정을 분리하지 않고 통합하여 진행하는 연구는 Nuclear Engineering and Technoligy, Vol. 40, No.3 pp. 163~174에서는 음극공정 장비에서 염회수와 금속제조를 동시에 진행하고 있으나 본 장치에서는 염과 도가니와의 접촉으로 인한 장비 부식문제를 차단할 수 없다.

[0007] 본 발명에서는 모 합금제조와 함께 염 증류와 잉곳 제조를 동시에 구현할 수 있는 장치에 대해서 기술하고 있으며, 기존통합 공정에서 발생하는 구조재 부식문제도 해결할 수 있는 방법을 제공하고자 한다.

선행기술문헌

특허문헌

[0008] (특허문헌 0001) 한국특허등록공보 제10-1075151호

(특허문헌 0002) 한국특허등록공보 제10-1152302호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명에서는 고순도 모합금을 경제적으로 제조하는 독창적인 발명으로서 용융염 전해정련 장치의 양극에 모합금 제조 시 첨가원소인 금속의 합금 스크랩을 장입하고 음극에는 제조해야 할 모합금의 기지금속을 위치시킨 후 산화/환원 전위 제어를 통해 음극에 양극으로 부터 고순도 금속을 목적 조성 만큼 전착시킨 후 음극(기지금속)과 전착물(첨가원소), 잔존염을 동시에 용해시켜 모합금을 제조하는 방법을 제공한다.

[0010] 또한, 전착물만 따로 분리회수하여 고융점 단일 금속을 제조방법도 포함한다.

[0011] 또한, 기존에 분리되어 있는 염증류공정과 잉곳 제조공정을 통합할 수 있는 장치 설계를 통해 공정의 효율성 및 경제성을 증대 시키는 장치도 포함한다.

[0012] 본 발명의 해결과제는 이상에서 언급된 것들에 한정되지 않으며, 언급되지 아니한 다른 해결과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해되어 질 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0013] 상기와 같은 목적을 달성하기 위하여 본 발명은 열발생장치(80)가 부착되고, 피용해물내에 존재하는 잔존염을 휘발시키기 위해 외부에 다수개의 히터(60)가 배치되는 가열챔버(70); 상기 열발생장치(80)에 연결되고, 피용해물을 용해시키기 위해 열을 전달하는 전극봉(30); 상기 전극봉(30)의 일단에 위치하며, 피용해물이 장입되는 수냉 동몰드(20); 상기 수냉 동몰드(20)를 냉각시켜 수냉 동몰드(20)에 존재하는 모합금을 냉각시키기 위한 수냉 장치(90); 및 상기 가열챔버(70)의 일측에 배치되고, 가열챔버(70)의 상부에 필터(120)로 연결되며, 피용해물의 용해시 휘발된 잔존염을 휘수하기 위한 염회수조(100);를 포함하는 것을 특징으로 하는 염증류 통합 잉곳 제조 장치를 제공한다.

[0014] 또한, 상기 열발생장치(80)는 아크 열발생장치, 고주파유도 열발생장치, 전자빔 열발생장치, 레이져 열발생장치 중 어느 하나 인 것을 특징으로 한다.

[0015] 또한, 상기 염 회수조(100)에 기압제어 펌프 또는 가스주입장치(130)를 더 배치하여 기압제어를 통해 휘발된 염을 회수하는 것을 특징으로 한다.

[0016] 또한, 상기 염 회수조(100)에 회수조 냉각부(110)를 더 배치하여 온도제어를 통해 휘발된 염을 회수하는 것을 특징으로 한다.

[0017] 또한, 본 발명은 용융염 전해정련법을 이용한 고순도 금속 제조방법에 있어서, 용융염 전해질 내 음극에 모합금의 기지금속 전극을 사용하고, 양극에 첨가원소가 기지금속인 합금 스크랩을 장입하는 단계; 재료별 고유물성인 산화/환원 전위 제어를 통해 음극에 순금속을 전착시키는 단계; 전착된 음극을 염증류 통합 잉곳 제조 장치에서 용해시키면서 잔존염을 휘발시키는 단계; 휘발된 염을 기압제어 또는 온도제어를 통해서 회수하는 단계; 용해된 모합금을 냉각시키는 단계;로 구성되어 모합금을 제조하는 것을 특징으로 하는 고순도 모합금 제조방법을 제공한다.

[0018] 또한, 본 발명은 용융염 전해정련법을 이용한 고순도 금속 제조방법에 있어서, 용융염 전해질 내 음극에 모합금의 기지금속 전극을 사용하고, 양극에 첨가원소가 기지금속인 합금 스크랩을 장입하는 단계; 재료별 고유물성인 산화/환원 전위 제어를 통해 음극에 순금속을 전착시키는 단계; 전착된 음극에서 전착물을 분리시키는 단계; 분리된 전착물을 염증류 통합 잉곳 제조 장치에서 용해시키면서 잔존염을 휘발시키는 단계; 휘발된 염을 기압제어 또는 온도제어를 통해서 회수하는 단계; 용해된 전착물을 냉각시키는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 고순도 금속 제조방법을 제공한다.

[0019] 또한, 상기 음극소재는 Cu, Zr, Ti, Fe, Ni, Cr, W 중 어느 하나이고, 용융염의 액상범위 내에서 고상으로 존재하고 화학적으로 안정한 금속소재인 것을 특징으로 한다.

[0020] 또한, 상기 용융염 전해질은 전착물의 입도 및 형상을 제어하기 위해 불화물의 2원계, 3원계의 공융조성 또는 염화물과 불화물의 혼합물 공융조성인 것을 특징으로 한다.

[0021] 또한, 상기 용융염 전해정련법을 이용할 때 셀전위는 0.5 내지 2V인 것을 특징으로 한다.

[0022] 또한, 상기 회수하는 단계에서 회수된 잔존염을 다시 용융염 전해정련의 전해질로 재사용하는 것을 특징으로 한다.

[0023] 또한, 상기 양극소재는 U, Zr, Ti, Nd, Si, Ta 등 전기화학적으로 귀하여 습식전해에서 전해가 불가능한 원소인 것을 특징으로 한다.

[0024] 또한, 상기 음극의 형상은 판상, 봉상, 코일, 후판 중 어느 하나 인 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

[0025] 본 발명에 따른 모합금 제조 방법은 기존에 모합금 제조 시 불순물에 민감한 전자전기소재, 반도체소재 제조 시 문제가 되던 목적원소 이외의 다른 불순물을 제어하여 음극에 전착 시키고 이를 용해하여 고순도의 모합금을 제조 할 수 있어 원료물질을 철저하게 관리해야 하는 고부가가치 고순도 합금 제조에 중간공정으로 충분히 유망하며, 용융염 전해정련법을 이용하여 기존 강산, CN화합물 등을 이용하는 용매추출법에 비해 친환경적이고 단일공정을 통해 고순도 금속을 회수 할 수 있어 경제적이다.

[0026] 또한 본 공법을 이용하여 사용후 핵연료 재활용기술인 파이로프로세싱의 전착물 잔존염 제거 및 전착물 금속 제조공정에도 도입될 수 있다.

[0027] 본 발명의 효과는 이상에서 언급된 것들에 한정되지 않으며, 언급되지 아니한 다른 효과들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해되어질 수 있을 것이다.

도면의 간단한 설명

[0028] 도 1은 700℃에서 Mo wire작동전극을 이용하여 실시된 순환전류측정법 결과로서 (a)의 전해질조성은 LiF-KF 공융조성(Blank Salt), (b)의 전해질 조성은 LiF-KF 공융조성에 6wt%ZrF_4 이며, (c) 구리음극과 지르코늄스크랩 양극의 인가전류에 따른 분극거동이다.

도 2는 1A를 70시간동안 인가 시 양극(지르코늄 스크랩)과 음극(구리판)의 전압분포거동(Chronovoltammogram)이다.

도 3은 (a)는 전착 직후 구리판에 전착된 Zr전착물 사진이며, (b)는 회수된 전착물 사진이다.

도 4는 본 발명에 따라 진공아크용해법과 기화된 염의 유동제어장치를 결합한 장치인 염증류 통합 잉곳 제조 장치에 대한 구성도이다.

도 5는(a)는 구리음극, 전착물, 잔존염을 동시에 용해를 통해 제조된 잉곳 이고 (b)는 본 잉곳 단면가공 사진이다.

도 6은 도 5의 잉곳의 주사전자현미경 조직과 EDX 성분조사 결과이다.

도 7은 도 5의 잉곳의 XRD 성분분석결과 이다.

도 8의 (a)는 전착물과 잔존염을 동시에 용융시킨 사진이며, (b)는 본 잉곳의 단면가공 사진이다.

도 9는 도 8의 잉곳의 EDS 성분 분석 결과이다.

도 10은 도 8의 잉곳의 XRD 상 분석 결과이다.

도 11은 본 발명을 위해 필요한 전반적 절차에 대한 순서도를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0029] 이하에서는 첨부한 도면을 참조하여 본 발명에 의한 용융염 전해정련법을 이용한 금속 스크랩으로부터 고순도 금속 제조방법 및 염증류 통합 잉곳 제조 장치의 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 구

성 또는 기능에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한 설명은 생략한다.

[0030] 발명은 상기와 같은 목적을 달성하기 위하여, 상기 기재한 염증류 통합 잉곳 제조 장치에 대하여 자세히 기술하고자 한다. 도 4는 진공아크용해법과 기화된 염의 유동제어장치를 결합한 장치인 염증류 통합 잉곳 제조 장치에 대한 구성도이다.

[0031] 염증류 통합 잉곳 제조 장치는 다음과 같이 구성된다.

[0032] 열발생장치(80)가 부착되고, 피용해물내에 존재하는 잔존염을 휘발시키기 위해 외부에 다수개의 히터(60)가 배치되는 가열챔버(70);

[0033] 상기 열발생장치(80)에 연결되고, 피용해물을 용해시키기 위해 열을 전달하는 전극봉(30);

[0034] 상기 전극봉(30)의 일단에 위치하며, 피용해물이 장입되는 수냉 동몰드(20);

[0035] 상기 수냉 동몰드(20)를 냉각시켜 수냉 동몰드(20)에 존재하는 모합금을 냉각시키기 위한 수냉 장치(90); 및

[0036] 상기 가열챔버(70)의 일측에 배치되고, 가열챔버(70)의 상부에 필터(120)로 연결되며, 피용해물의 용해시 휘발된 잔존염을 휘수하기 위한 염회수조(100);를 포함한다.

[0037] 열발생장치(80)는 가열챔버(70)의 외부에 부착되어 피용해물을 용해시키기 위한 열원을 제공한다. 상기 열발생장치(80)는 아크 열발생장치, 고주파유도 열발생장치, 전자빔 열발생장치, 레이져 열발생장치 중 어느 하나를 사용하는 것이 바람직하다. 열발생장치(80)는 전극봉 지지체(40)와 연결되고, 상기 전극봉 지지체(40)는 피용해물과 인접한 위치에 있는 전극봉과 연결된다.

[0038] 가열챔버(70)는 히터(60)에 의해서 둘러싸여 있는데, 이를 통해서 피용해물에 잔존해 있는 염이 잘 휘발할 수 있도록 해주는 역할을 한다. 기화된 염은 불활성 기체 흐름, 기압 제어, 온도조절을 통해 회수가 된다.

[0039] 피용해물에 남아 있는 잔존염은 가스유동장치에 의해 가열챔버(70) 내에서 응축되지 않고 염 회수조(100)에서 응축되어 액상이나 고상으로 회수된다.

[0040] 피용해물 장입 위치(10)는 수냉 동몰드(20)위가 되고, 상기 수냉 동몰드(20)의 하부에는 동몰드 수냉라인(50)이 연결되어 있으며, 상기 동몰드 수냉라인(50)은 수냉 장치(90)와 연결되어 있다. 본 발명에서 모합금은 냉각 매질이 내부에 흐름을 유지하고 있는 냉각몰드가 사용되게 되어 기존에 기술과는 차별화되어 피용해물과 몰드와의 반응을 억제한다.

[0041] 상기 염 회수조(100)에 기압제어 펌프 또는 가스주입장치(130)를 더 배치하여 기압제어를 통해 휘발된 염을 회수한다. 또한, 상기 염 회수조(100)에 회수조 냉각부(110)를 더 배치하여 온도제어를 통해 휘발된 염을 회수할 수도 있다.

[0042] 다음으로 용융염 전해정련법을 이용한 금속 스크랩으로부터 고순도 금속 제조방법에 대하여 자세히 기술하고자 한다. 용융염 전해정련 시 부식 방지를 위해 용융염을 산소와 수분과 접촉을 방지하고 불활성 분위기를 유지시킬 수 있는 분위기에서 진행되어야 한다. 전해조는 3전극 구성을 기본으로 하며 전해장치는 대한민국 등록특허 제 10-1163375호에 사용된 용융염 전해정련장치와 동일하다. 이때 음극은 모합금 제조 시 기지금속이 될 수 있는 금속 군이 사용되며 구리 모합금 제조에는 구리가 사용된다. 양극에는 첨가원소군이 기지원소로 함유되어 있는 합금이나 스크랩이 사용될 수 있고 사용후 핵연료 재활용 기술은 Pyroprocessing에 적용 시 양극에는 사용후 핵연료가 위치하게 된다.

[0043] 본 전해정련 구성을 위한 실시예는 음극은 구리판 양극은 지르코늄 스크랩을 사용하여 진행하였다. 이때 전착물의 양 조절은 다음과 같은 수식으로 설명될 수 있는 전기화학당량, 즉 인가전류와 회수량와의 상관식을 이용하여 제어할 수 있다.

[0044] $Weq = M/(n \times 26.8)$ (단위: g/Ah)

[0045] [Weq : 전기화학당량, M: 몰질량, n: 전자가수, A: 인가전류, h: 전해시간]

[0046] 전해정련은 자유에너지 차이로 인한 결정되는 재료별 산화/환원 전위차이를 이용하는 것이 핵심이며 실제 조업 시 재료별 산화 전위를 참고하여 Cut-off potential을 설정하여 선택적으로 목적원소만 회수해야 한다. 이때 예상이 되는 양극반응은

[0047] $M \rightarrow M^{n+} + ne-$ 이며

[0048] 음극반응은

[0049] $M^{n+} + ne = M$ 이다.

[0050] 상기반응에 의해 제조되는 전착물은 불균화반응 (Disproportionation reaction)에 의해 미분화 되는 경향이 있고 그 화학식은 다음과 같이 표기된다.

[0051] $M^{4+}+M=2M^{2+}$,

[0052] 예를 들어 지르코늄의 경우 화학식과 자유에너지변화량은 다음과 같다.

[0053] $ZrCl_4+Zr=2ZrCl_2$ $\Delta G=-19.5$ kJ/mol

[0054] 이를 방지하기 위하여 용융염에는 $X_F/X_M > 6$이상 증가시켜 상기 기재한 불균화반응을 억제하여 조대한 전착물을 회수할 수 있다.

[0055] 상기기술한 내용을 고려한 Blank 염조성은 불화물의 2원계, 3원계의 공융조성인 KF-LiF, KF-NaF, LiF-NaF, KF-LiF-NaF 등이 될 수 있으며 염화물과 불화물 간의 혼합조성으로는 LiCl-KCl-KF, LiCl-KCl-LiF, LiCl-KCl-NaF, LiCl-NaCl-KF, LiCl-NaCl-LiF, LiCl-NaCl-NaF, NaCl-KCl-KF, NaCl-KCl-LiF, NaCl-KCl-NaF 등이 가능하다. 상기 나열한 Blank 염조성에 목적회수군의 원소 M의 할라이드를 추가적으로 첨가할 수도 있다. 목적원소군 M의 할라이드는 나열된 염조성에 중량% 3~10 첨가하는 것이 바람직하다.

[0056] 전착 후 음극에 전착된 고융점금속 전착물, 음극소재, 잔존염을 동시에 용해시키게 되며. 이때 잔존염은 기화점이상의 공정, 즉 기체압력, 온도조절을 통해 휘발제거 및 회수하고 음극소재와 고융점금속류는 용해 후 응고시켜 모합금을 제조한다. 이때 용해법은 고온인가가 가능한 진공아크용해, 전자빔용해, 레이져용해 등 고밀도열원인가가 가능한 모든 용해법이 가능하며 휘발된 잔존염 제거를 위한 방법으로 아크용해법을 이용 시도 4에 나타난 것과 같은 장치를 이용하여 모 합금은 냉각 매질이 내부에 흐름을 유지하고 있는 냉각몰드가 사용되게 되어 기존에 기술과는 차별화되어 피용해물과 몰드와의 반응을 억제한다. 휘발된 염은 기압제어와 온도제어를 통해 회수 할 수 있다.

[0057] 상기 본 발명을 위한 절차에 대한 내용을 도 11에 개략적으로 나타내었다.

[0058] 우선, 전착물을 분리하지 않고, 기지금속과 같이 모합금을 제조하는 방법에 대해서 설명한다.

[0059] 용융염 전해 정련 장치를 준비하는 준비단계(S1);

[0060] 산화/환원 전위 제어를 통해 음극에 순금속을 전착시키는 단계(S2);

[0061] 음극과 전착물을 준비시키는 단계(S3-1);

[0062] 전착된 음극을 염증류 통합 잉곳 제조 장치에서 용해시키면서 잔존염을 휘발시키는 단계(S4-1);

[0063] 휘발된 염을 기압제어 또는 온도제어를 통해서 회수하는 단계(S5-1); 및

[0064] 용해된 모합금을 냉각시키는 단계(S6-1);로 구성된다.

[0065] 다음은 전착물을 분리하여 고순도의 모합금을 제조하는 방법에 대해서 설명한다.

[0066] 용융염 전해 정련 장치를 준비하는 준비단계(S1);

[0067] 산화/환원 전위 제어를 통해 음극에 순금속을 전착시키는 단계(S2);

[0068] 음극에서 전착물을 분리시키는 단계(S3-2);

[0069] 분리된 전착물을 염증류 통합 잉곳 제조 장치에서 용해시키면서 잔존염을 휘발시키는 단계(S4-2);

[0070] 휘발된 염을 기압제어 또는 온도제어를 통해서 회수하는 단계(S5-2); 및

[0071] 용해된 전착물을 냉각시키는 단계(S6-2);로 구성된다.

[0072] <실시예 1>

[0073] 모합금 제조 시 고순도 첨가원소 회수를 위한 용융염 전해정련

[0074] 우선 상기 기재한 X_F/X_{Zr} > 6을 구현 할 수 있는 전해질을 준비하였다. LiF-KF 공융조성에 고융점 첨가원소군에 해당되는 Zr의 전착을 위해 초기 첨가화합물인 ZrF_4의 첨가량을 변화하며 전기화학적 물성 측정하였고, 측정법은 순환전류측정법(Cyclic Voltammetry, 이후 CV)이다. 이때 사용된 작동전극은 Pt wire(순도: 99.95%직경: 0.5mm)이고, 참조전극은 Glassy carbon 봉, 상대전극은 Mo plate이다. 전해질 조성은 LiF-KF 공융조성에 6w% ZrF_4 첨가 하였다. 도 1의 (a)에 나타낸 LiF-KF공융 조성의 CV를 살펴보면 전압 순환범위 2.0~0V 사이에서 K+/K 피크 이전에 어떠한 산화/환원 반응이 없는 청정한 전해질 특성을 나타내었다. (b)는 (a)의 공융조성에 6wt% ZrF_4를 첨가한 후 CV결과인데 (a)에서 발견되지 않은 환원반응은 2개가 관찰되었다. 첫번째는 -0.4V에서 Zr^{4+}/Zr^{2+}로 환원되는 반응이 관찰되었는데 이는 매우 미미하였다. 두 번째 반응이 주반응으로서 Zr^{4+}/Zr으로 환원전위가 약 1.1V에서 나타났다. 이외에 여타 다른 환원반응은 관찰되지 않았다. CV결과를 통해 Zr^{4+}가 Zr 금속이 되기 이전에 발생하는 동종이온간의 불균화반응인 disproportionation이 억제된 것을 확인 할 수 있었고, Zr전착 시 형상제어에 이점이 있을 것으로 판단되었다. 또한 도 1의 (c)에 나타낸 실제 전해 시 인가전류에 따른 전압 분극거동을 확인하고 이를 토대로 전류 인가 범위를 설정하였다.

[0075] <실시예 2>

[0076] Chronopotentiometry기법을 통한 전착 실시

[0077] 실시예 1을 통해 전기화학 특성 및 분극거동을 확인하고 실제 전착을 실시하였다. 구리음극판은 137.6g으로 실제 제조를 위한 모합금의 중량분율은 Cu:Zr = 70: 30으로 Zr이 약 59.5g이다. 이를 전기화학당량으로 계산 시 전류량은 약 70 A·hr가 요구된다. 계산된 요구 Zr을 회수하기 위하여 Chronopotentiometry 기법을 통하여 1A를 70시간동안 인가한 후 도 2에 측정된 Chronovoltammogram 나타내었다. 본 시간에 따른 전압변화 그래프를 관찰해보면 양극과 음극 모두 전착 초기에 과전압이 크게 증가하지만 10000초 이후에는 과전압 증가폭은 줄어들었다. 양극과 음극 모두 전착 진행 시 급격한 전압변화가 없는 안정한 증가폭을 유지하였으며 이는 전착물의 미분화 시 시 나타나는 유실로 인한 전압변화가 없음을 반증한다. 측정된 전압 범위는 전해질의 분해전압 이내로서 전해질도 안정적으로 유지될 것으로 판단된다. 전착 종료 후 전착물은 도 3 (a)와 같이 회수된다. 도 3 (b)의 전착물의 양을 측정한 결과 이론적 전기화학당량 보다 약간 높은 60.12g이 측정되었으며 이론적 측정량보다 무게가 높은 것은 염이 공전착 되었기 때문으로 판단된다. 본 전착물의 크기는 직경 약 2cm 이하이고, 금속응집형태로 존재한다. 불화물계 전해질내에서의 실험을 통해 우려하던 미분으로의 전착을 방지하고 조대한 금속으로의 제조를 성공하였다. 모합금 제조 시 본 조대한 금속으로의 회수는 첨가원소 중 활성금속류의 대기 중 산화 및 발화방지효과를 가져올 수 있을 것으로 판단된다.

[0078] <실시예 3>

[0079] 전착물, 구리음극, 공전착염의 동시 용해를 통한 모합금 제조

[0080] 전착을 실시한 후 구리음극에는 Zr전착물, 공전착된 염이 공존하며 즉, 3가지 각기 다른 재료가 공존한다. 이 중 공 전착된 염은 모합금 제조에는 불순물로 작용하여 반드시 제거해야한다. 본 발명에서는 본 모합금 제조를 위해 아크 멜팅기술과 기압 및 가스제어 장치를 이용하였다. 본 모합금 제조에 사용된 장치를 도 4에 나타낸다. 피용해물인 구리음극, 전착물, 잔존염은 동시에 고밀도 열원인 아크열에 의해서 구리음극과 전착물은 용융되고, 잔존염은 가스유동장치에 의해 가열챔버 내에서는 응축되지 않고 회수조에서 응축되어 액상이나 고상으로 회수된다. 이렇게 제조된 잉곳을 도 5에 나타내었다. 도 5에서 나타낸 것과 같이 육안상 잉곳 표면이나 단면에 염은 남아 있지 않으며 거시적인 편석 없이 균일한 응고체를 형성하고 있었다.

[0081] <실시예 4>

[0082] 제조된 구리 모합금의 특성 평가

[0083] 제조된 구리 모합금의 단면가공 후 EDS 분석과 XRD분석을 통해 성분 및 결정상분석을 실시하였다. 도 6에 EDS 분석결과 최초 계산된 중량비 70%Cu: 30%Zr과 거의 유사한 73.47%Cu : 26.53%Zr을 나타내었으며 구리 분율이 약간 증가한 것은 전착물인 Zr에 함유된 공전착 염의 휘발로 인한 손실로 판단된다. 도 7에 본 잉곳 단면 조직에 대한 XRD 상분석 실시결과 주 생성화합물은 $Cu_{51}Zr_{14}$, $Cu_{10}Zr_7$이며 이는 Cu, Zr보더 낮은 용융점을 지닌 상으로서 액상화에 용이하여 모합금 제조를 통한 융점감소 효과를 기대할 수 있다. 또한 XRD 상분석 결과 내에 Cu, Zr등 원 소재의 피크는 관찰되지 않아 합금화가 잘 이루어 진 것으로 판단된다.

[0084] <실시예 5>

[0085] Zr전착물과 잔존염의 용해 및 제조 인곳의 특성평가

[0086] 실시예 1, 2, 3, 4은 구리 모합금 제조에 대한 실시예 이며 본 실시예 5는 상기 구리 모합금 용해에 사용된 도 4의 장치를 이용 순금속회수 가능성을 확인하였다. 즉, Zr과 잔존염의 동시가열을 통해 Zr은 액상화를 통한 응고회수, 잔존염은 기상화를 통한 휘발회수를 시키는 것이며 잉곳을 제조 후 특성평가를 통한 검증을 실시하였다. Zr 전착물만을 회수한 후 도 4의 장치를 통해 용해를 한 후 제조된 인곳에 대한 사진을 도 8에 나타내었다. 도 8에 나타낸 Zr잉곳은 Zr특유의 은백색의 광택을 띄고 있었으며 육안상 금속화가 잘 이루어진 것으로 판단되었다. 이에 대한 단면가공을 실시한 후 내부조직을 육안 상 살펴봐도 염이 같이 응고된 것은 관찰되지 않는다. 도 9의 단면가공 조직의 EBS분석결과를 보면 전상 지르코늄만 관찰되었으며 도 10의 XRD분석결과에도 생성된 피크는 모두 Zr단상만을 나타내고 있었다.

[0087] 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 보호범위는 아래 청구범위에 의하여 해석되어야하며, 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 기술 사상은 본 발명의 권리범위에 포함되는 것으로 해석되어야 할 것이다.

부호의 설명

[0088] 10: 피용해물 장입 위치

20: 수냉 동몰드

30: 전극봉

40: 전극봉 지지체

50: 동몰드 수냉라인

60: 히터

70: 가열챔버

80: 열발생장치

90: 수냉 장치(Chiller)

100: 염 회수조

110: 회수조 냉각부

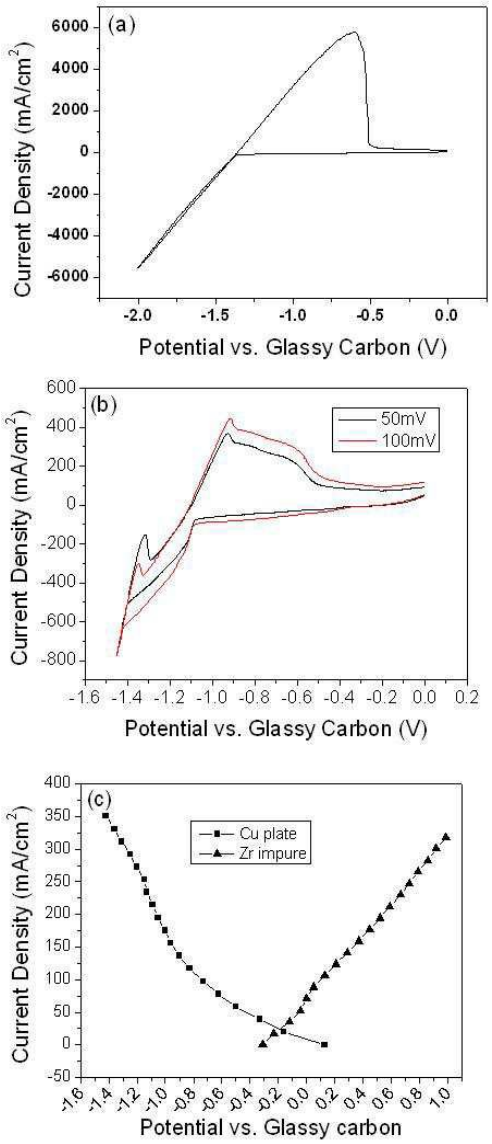
120: 필터

130: 기압제어 펌프 또는 가스주입장치

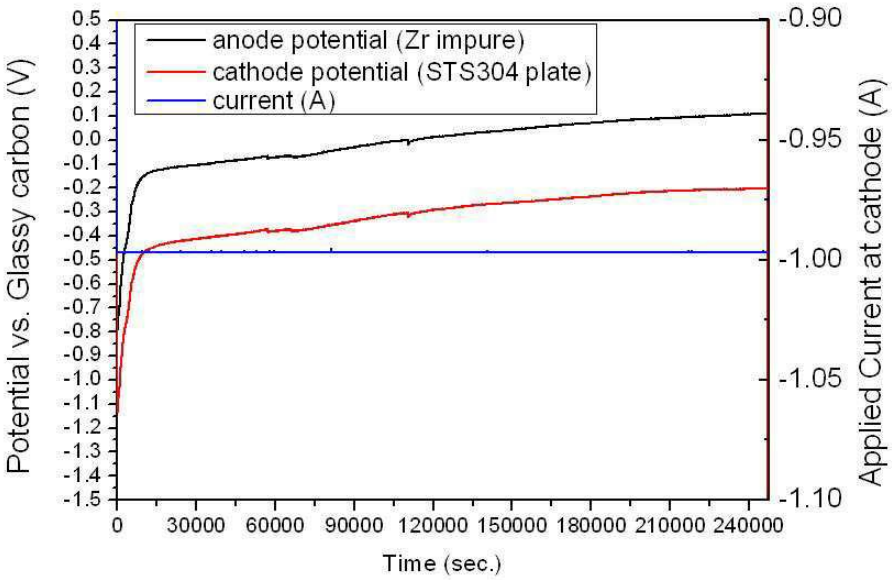
140: 회수된 염

도면

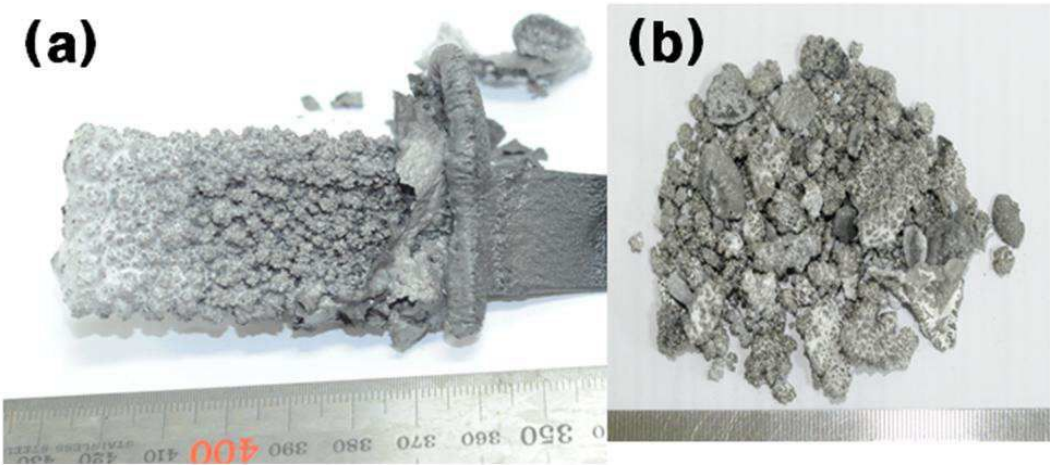
도면1


(a)
Current Density (mA/cm^2)
Potential vs. Glassy Carbon (V)
(b)
50mV
100mV
Current Density (mA/cm^2)
Potential vs. Glassy Carbon (V)
(c)
Cu plate
Zr impure
Current Density (mA/cm^2)
Potential vs. Glassy carbon

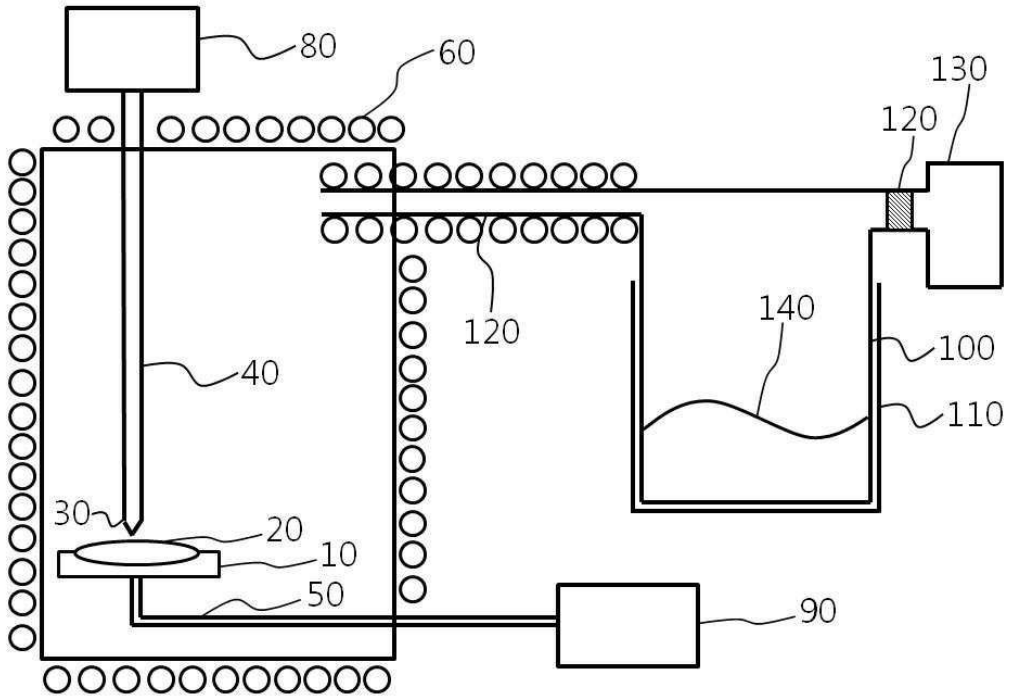
도면2


anode potential (Zr impure)
cathode potential (STS304 plate)
current (A)
Potential vs. Glassy carbon (V)
Applied Current at cathode (A)
Time (sec.)
0.5
0.4
0.3
0.2
0.1
0.0
-0.1
-0.2
-0.3
-0.4
-0.5
-0.6
-0.7
-0.8
-0.9
-1.0
-1.1
-1.2
-1.3
-1.4
-1.5
-0.90
-0.95
-1.00
-1.05
-1.10
0
30000
60000
90000
120000
150000
180000
210000
240000

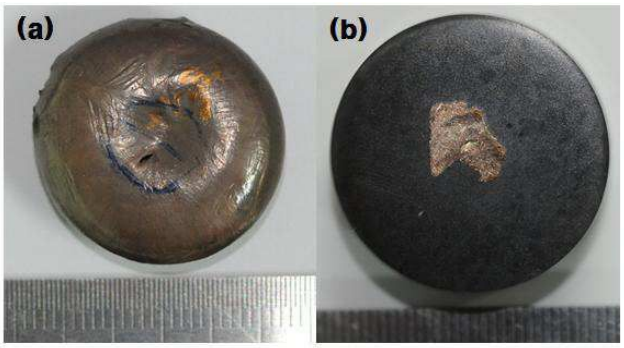
도면3


(a)
(b)

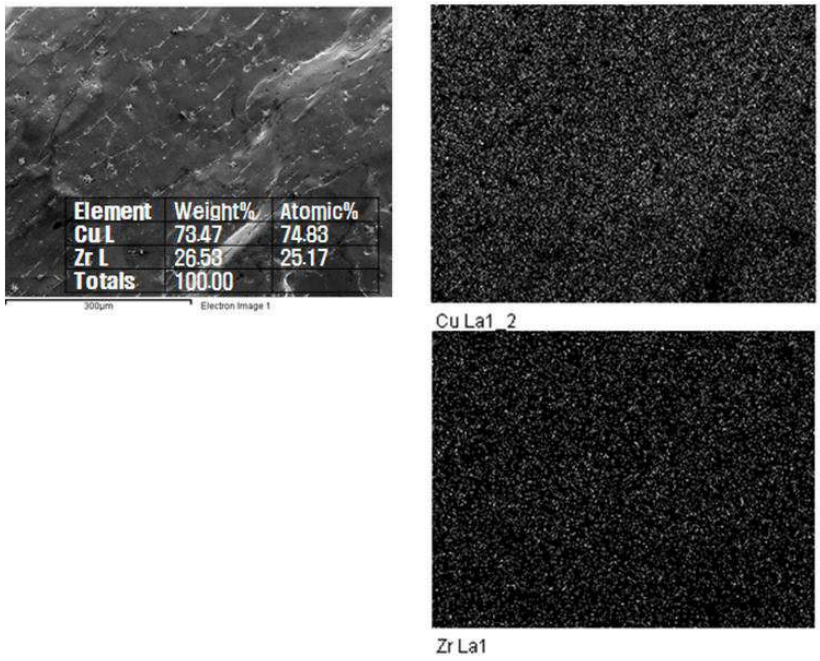
도면4



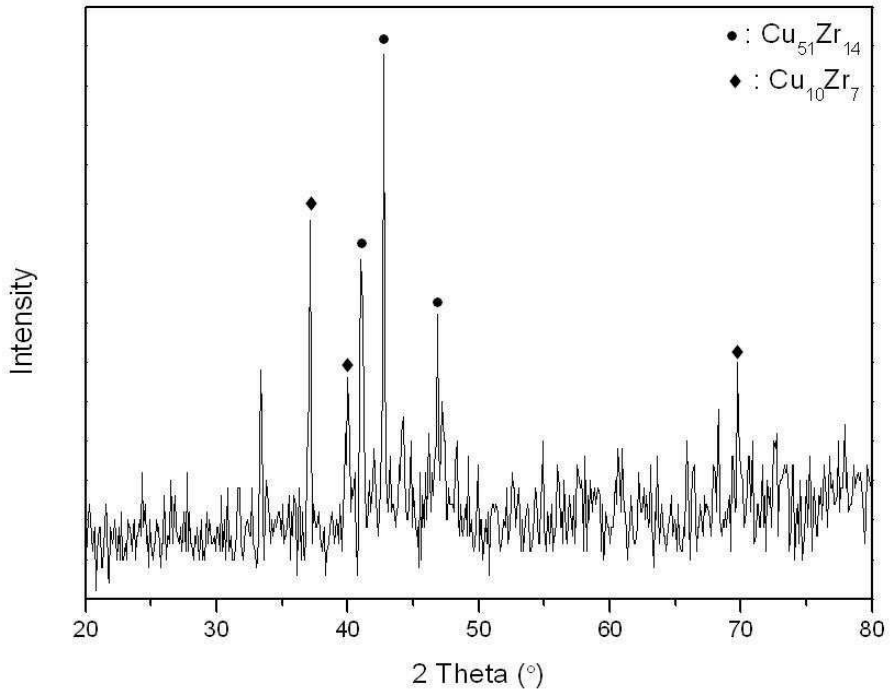
도면5



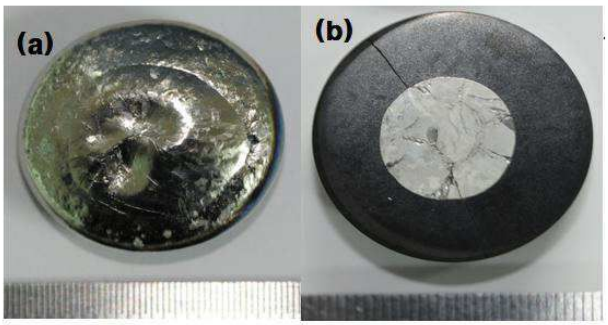
도면6


Element Weight% Atomic%
Cu L 73.47 74.83
Zr L 26.53 25.17
Totals 100.00
Cu La1_2
Zr La1

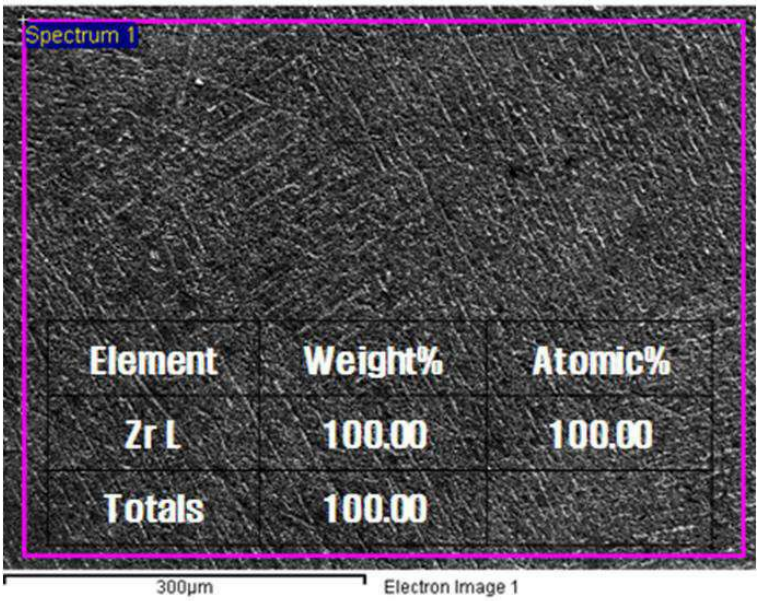
도면7


● : Cu51Zr14
♦ : Cu10Zr7
Intensity
20
30
40
50
60
70
80
2 Theta (°)

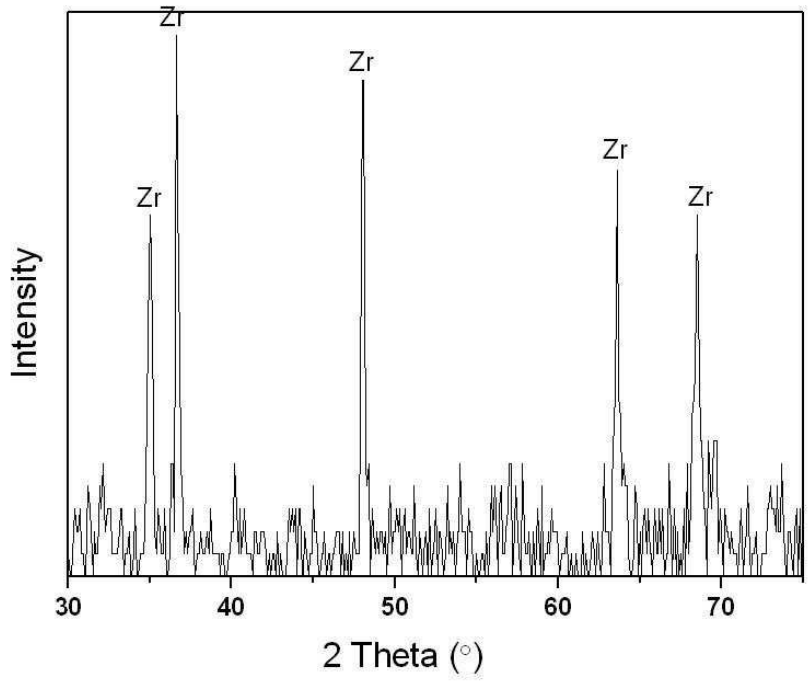
도면8


(a)
(b)

도면9


Spectrum 1
Element
Weight%
Atomic%
Zr L
100.00
100.00
Totals
100.00
300μm
Electron Image 1

도면10


Zr
Zr
Zr
Zr
Zr
Intensity
30
40
50
60
70
2 Theta (°)

도면11

