



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년07월29일
 (11) 등록번호 10-2004920
 (24) 등록일자 2019년07월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 C25C 7/08 (2006.01) C25C 3/04 (2006.01)
 C25C 7/02 (2006.01)
 (52) CPC특허분류
 C25C 7/08 (2013.01)
 C25C 3/04 (2013.01)
 (21) 출원번호 10-2019-0010527
 (22) 출원일자 2019년01월28일
 심사청구일자 2019년01월28일
 (56) 선행기술조사문헌
 JP02259092 A*
 KR100227921 B1*
 JP62086188 A
 KR1019830003600 A
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
 한국지질자원연구원
 대전광역시 유성구 과학로 124 (가정동, 한국지질자원연구원)
 (72) 발명자
강정신
 대전광역시 유성구 어은로 57 (어은동, 한빛아파트) 109동 1202호
이진영
 대전광역시 서구 둔산북로 215 (둔산동, 가람아파트) 7-1508
이태혁
 대전 서구 도산로403번길 31 (탄방동) 베네스트빌라 205호
 (74) 대리인
특허법인(유한) 대아

전체 청구항 수 : 총 6 항

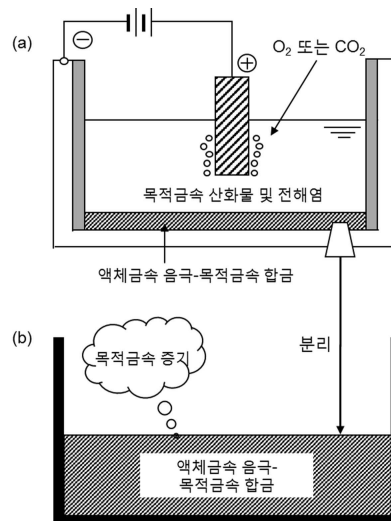
심사관 : 김대영

(54) 발명의 명칭 액체금속 음극을 이용한 금속 제련 방법

(57) 요약

본 발명의 일 실시예는 a: 액체금속 음극이 내부 하단에 구비되고 전해염을 포함하는 전해조를 사용하여, 목적금속 산화물의 용융염전해를 수행하여 목적금속과 액체금속 음극간의 합금을 형성하는 단계; 및 b: 상기 전해를 통해 생성된 액상의 목적금속-액체금속 음극 합금을 분리하고, 진공 증류하여 고순도의 목적금속을 회수하는 단계;를 포함하는, 액체금속 음극을 이용한 금속 제련 방법을 제공한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류
C25C 7/025 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711041365

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 국가과학기술연구회

연구사업명 한국지질자원연구원연구운영비지원

연구과제명 북한 금속광의 선광 정보화 기술 및 첨단산업소재용 희유금속 제련 공정 개발

기 여 율 1/1

주관기관 한국지질자원연구원

연구기간 2017.12.01 ~ 2018.11.30

명세서

청구범위

청구항 1

a: 액체금속 음극이 내부 하단에 구비되고 전해염을 포함하는 전해조를 사용하여, 목적금속 산화물의 용융염전해를 통해 액체금속 음극과 목적금속 간의 합금을 형성하는 단계; 및

b: 상기 전해를 통해 생성된 액체금속 음극-목적금속 합금을 분리하고, 진공 증류하여 목적금속을 회수하는 단계;를 포함하고,

상기 목적금속은 마그네슘이고, 상기 액체금속 음극은 구리, 은 및 주석으로 이루어진 군 중 선택된 1종 이상이고,

상기 전해염은 MgF_2 - CaF_2 - NaF 계 또는 MgF_2 - LiF 계 전해염인 것을 특징으로 하는, 액체금속 음극을 이용한 금속 제련 방법.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

목적금속 산화물은 MgO 인 것을 특징으로 하는, 액체금속 음극을 이용한 금속 제련 방법.

청구항 3

청구항 1에 있어서,

상기 액체금속 음극-목적금속 합금은 상기 전해염 대비 더 큰 밀도를 갖는 것을 특징으로 하는, 액체금속 음극을 이용한 금속 제련 방법.

청구항 4

청구항 1에 있어서,

상기 전해염은 알칼리금속 할로겐화물 및 알칼리토금속 할로겐화물로 이루어진 군 중 선택된 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는, 액체금속 음극을 이용한 금속 제련 방법.

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

청구항 1에 있어서,

상기 용융염전해 온도는 1083 내지 1273 K 인 것을 특징으로 하는, 액체금속 음극을 이용한 금속 제련 방법.

청구항 8

청구항 1에 있어서,

상기 진공 증류는, 최하단에 상기 액체금속 음극-목적금속 합금 용융물이 마련되고, 증류 영역 내에서 온도 구배가 이루어진 진공 증류탑에서 수행되는 것을 특징으로 하는, 액체금속 음극을 이용한 금속 제련 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 금속 제련 방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는, 금속 산화물을 원료로 하고, 액체금속 음극을 이용한 고효율 및 친환경적인 방법으로 고순도 금속을 제조할 수 있는 금속 제련 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 현재 상업적 마그네슘 제련은 돌로마이트를 원료로 사용하는 열환원법과, 마그네사이트 등 다양한 마그네슘 자원으로부터 만들어진 무수염화마그네슘(MgCl₂)을 원료로 사용하는 용융염전해법으로 나뉜다.

[0005] 현재 세계 마그네슘 금속 생산량의 약 85 %는 중국에서 열환원법을 통해 제조되고 있으나 마그네슘 톤당 에너지 소모가 크고, 회분식(batch) 생산 방식으로 생산능력이 낮으며, 마그네슘 제조 시 이산화탄소 발생량이 크기 때문에 지구온난화에 미치는 영향이 타 공정 대비 크다. 반면 용융염전해법의 경우 마그네슘 톤당 에너지 소모가 낮고, 연속식 생산 방식이며, 마그네슘 제조 시 이산화탄소 발생량이 상대적으로 작기 때문에 지구 온난화에 미치는 영향이 열환원법 대비 낮다.

[0007] 그러나 용융염전해법의 원료가 되는 무수염화마그네슘 제조공정이 에너지 집약적인 공정이며 전해 시 염소가스가 발생하는 점이 단점으로 지적되고 있다. 따라서 이와 같은 기존 공정의 문제점들을 해결하기 위해 산화물 멤브레인(solid oxide membrane, SOM)을 이용한 산화물 용융염전해법 등이 연구되고 있으나, 비교적 낮은 전류효율, 높은 공정온도, YSZ(Yttria Stabilized Zirconia) 멤브레인의 내구성 등이 해결해야 할 점으로 남아있다.

[0009] 관련 선행문헌으로, 한국 등록특허공보 제10-1364479호에 개시된 "마그네슘 제조용 열환원장치 및 이를 이용한 마그네슘의 제조방법"이 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0011] (특허문헌 0001) 한국 등록특허공보 제10-1364479호 (2014.02.20. 공고)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0012] 본 발명은 전술한 종래기술의 문제점을 해결하기 위한 것으로, 본 발명의 목적은 염화 공정이 불필요하고, 염소가스의 발생이 없는 액체금속 음극을 이용한 금속 산화물의 용융염 전해공정을 통해 고순도의 금속을 제조할 수 있는 고효율, 친환경적인 금속 제련방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0014] 본 발명에 따른 금속 제련방법은 a: 목적금속과 합금 형성이 가능한 액체금속 음극을 이용하여 목적금속 산화물을 포함하는 원료를 전해 환원시켜, 목적금속과 액체금속 음극이 합금을 형성하는 용융염 전해를 수행하는 단계; 및 b: 상기 용융염 전해공정을 통해 형성된 합금을 진공 증류공정을 통해 고순도의 목적금속을 회수하는 단계를 포함하는 액체금속 음극을 이용한 금속 제련방법을 제공한다.

발명의 효과

- [0016] 본 발명에 따른 금속 제련방법은 금속 산화물의 용융염 전해를 수행함으로써, 염화 마그네슘 제조공정이 필요 없으며, 염소가스의 발생 없이 친환경적으로 목적금속을 회수할 수 있는 장점이 있다.
- [0017] 또한 본 발명에 따른 금속 제련방법은 목적금속과 합금을 형성할 수 있는 액체금속 음극을 사용함에 따라, 상대적으로 낮은 온도에서 공정이 가능하며, 형성된 합금이 전해조의 바닥에 형성됨에 따라 양극에서 발생하는 가스에 의한 오염을 방지할 수 있어, 높은 전류효율을 나타낼 수 있는 장점이 있다.
- [0018] 또한 본 발명에 따른 금속 제련방법은 용융염 전해공정을 통해 형성된 합금(목적금속-액체금속 음극)의 진공증류 공정을 통해 목적금속을 얻을 수 있기 때문에 불순물의 함유량이 매우 적은 고순도의 목적금속을 생산할 수 있는 장점이 있다.
- [0019] 본 발명의 효과는 상기한 효과로 한정되는 것은 아니며, 본 발명의 상세한 설명 또는 특허청구범위에 기재된 발명의 구성으로부터 추론 가능한 모든 효과를 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

도면의 간단한 설명

- [0021] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 액체금속 음극을 이용한 금속 산화물의 용융염전해 방법을 수행한 전해조의 일례를 나타낸 개략도이다.
- 도 2는 본 발명의 일 실시예에 의한 액체금속 음극(구리, 은, 주석)을 이용한 산화마그네슘(MgO)의 용융염전해 방법의 전해조를 나타낸 개략도이다.
- 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 진공 증류탑의 일례를 나타낸 개략도이다.
- 도 4는 본 발명의 실험예 3에서 진공 증류탑의 특정 영역에서 회수된 마그네슘 및 하단 영역에 잔류한 액체금속 음극을 촬영한 사진이다.
- 도 5는 본 발명의 실험예 1 및 2의 실험번호 1-1 및 1-8에서 형성된 목적금속-액체금속 음극 합금을 촬영한 사진이다.
- 도 6은 본 발명의 실험예 1의 실험번호 1-1 및 1-2에서 형성된 목적금속-액체금속 음극 합금의 XRD 분석 결과를 나타낸 그래프이다.
- 도 7은 본 발명의 실험예 1의 실험번호 1-3에서 형성된 목적금속-액체금속 음극 합금의 XRD 분석 결과를 나타낸 그래프이다.
- 도 8은 본 발명의 실험예 1의 실험번호 1-5에서 형성된 목적금속-액체금속 음극 합금의 XRD 분석 결과를 나타낸 그래프이다.
- 도 9는 본 발명의 실험예 2의 실험번호 1-6에서 형성된 목적금속-액체금속 음극 합금의 XRD 분석 결과를 나타낸 그래프이다.
- 도 10은 본 발명의 실험예 2의 실험번호 1-9에서 형성된 목적금속-액체금속 음극 합금의 XRD 분석 결과를 나타낸 그래프이다.
- 도 11은 본 발명의 실험예 2의 실험번호 1-7 및 1-8에서 형성된 목적금속-액체금속 음극 합금의 XRD 분석 결과를 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0022] 이하, 첨부된 도면을 참조하면서 본 발명에 따른 바람직한 실시예를 상세히 설명하기로 한다.
- [0023] 본 발명의 이점 및 특징, 그리고 그것을 달성하는 방법은 첨부된 도면과 함께 상세하게 후술되어 있는 실시예들을 참조하면 명확해질 것이다.
- [0024] 그러나, 본 발명은 이하에 개시되는 실시예들에 의해 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 수 있고, 단지 본 실시예들은 본 발명의 개시가 완전하도록 하며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이다. 또한, 본 발명은 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다.
- [0025] 나아가, 본 발명을 설명함에 있어 관련된 공지 기술 등이 본 발명의 요지를 흐리게 할 수 있다고 판단되는 경우

그에 관한 자세한 설명은 생략하기로 한다.

- [0027] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 의한 액체금속 음극을 이용한 금속 산화물의 용융염 전해 방법을 나타낸 개략도이다. 본 발명의 일 실시예에 따른 금속 제련방법은 목적금속과 합금을 형성할 수 있는 액체금속 음극을 이용하여 목적금속 산화물을 포함하는 원료를 전해 환원시켜, 목적금속과 액체금속 음극간의 합금을 형성하는 용융염 전해환원 단계(도 1(a)); 및 상기 합금을 진공증류 공정을 통해 고순도의 목적금속을 회수하는 단계(도 1(b));를 포함하는 금속 제련방법을 제공한다.
- [0028] 상술한 바와 같이, 본 발명의 일 실시예에 따른 금속 제련방법은, 목적금속 산화물을 포함하는 원료를 전해 환원시키되, 목적금속과 합금 형성이 가능한 액체금속 음극을 사용함에 따라, 목적금속이 전해 환원되고 동시에 액체금속 음극과 합금을 형성하여 용융점이 낮아져 상대적으로 낮은 온도에서 효과적으로 전해 환원이 이루어질 수 있다. 또한, 전해염보다 밀도가 높은 액상의 합금 상태로 목적금속이 회수됨에 따라 양극에서 발생하는 가스에 의한 오염을 현저하게 방지할 수 있어, 높은 전류효율을 나타낼 수 있다. 나아가, 상기 형성된 합금을 진공 증류 공정을 통해 목적금속을 회수할 수 있어, 불순물의 함유량이 매우 적은 고순도의 목적금속을 제조할 수 있는 장점이 있다.
- [0029] 본 발명의 일 실시예에 따른 금속 제련방법에 있어, 원료에 함유되는 목적금속 산화물은 하기 화학식 1을 만족하는 화합물을 포함할 수 있다.
- [0030] (화학식 1)
- [0031] M_xO_y
- [0032] 상기 화학식 1에서, M은 목적금속이며, x는 1~3의 자연수이며, y는 1~4의 자연수이다.
- [0033] 구체적인 일 예로, 상기 목적금속 산화물은 MgO, BeO, Li₂O, Sb₂O₃, ZnO, Pb₃O₄, Ga₂O₃ 및 MnO 로 이루어진 군 중 선택된 1종 이상일 수 있으나, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0034] 상기 액체금속 음극은 상술한 합금 형성 조건 및 목적금속과 합금형성 조건 및 목적금속과 증기압 차를 가지는 조건을 만족하는 금속이면 사용 가능하다. 그러나, 합금 형성과 함께 가능한 낮은 공정 온도를 갖기 위해, 상기 액체금속 음극은 상술한 조건을 만족함과 동시에 낮은 용융점을 갖는 금속인 것이 유리하다.
- [0035] 구체적인 일 예로, 상기 액체금속 음극의 금속은 Cu, Sn, Ag, Al 및 이들의 조합으로 이루어진 군 중 선택된 1종 이상일 수 있으나, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0036] 상술한 바와 같이, 본 발명의 일 실시예에 따른 금속 제련방법은 목적금속 산화물을 직접 환원하여 독성가스 발생이 없으며, 액체금속 음극을 이용하여 상대적으로 낮은 공정 온도로 전해환원이 가능한 장점이 있다. 이러한 장점에 의해, 본 발명의 일 실시예에 따른 금속 제련방법은 종래 염화마그네슘 용융염 전해와 피전 공정(Pidgeon process)에 기반한 마그네슘 제조방법을 대체하는데 특히 유리하다. 즉, 본 발명의 일 실시예에 따른 제련방법은 마그네슘 제련방법일 수 있으며, 종래의 염화마그네슘 용융염 전해 공정을 대체할 수 있으며, 상업화가 가능하고, 독성가스의 발생이 없는 고효율 및 친환경 마그네슘 제련 방법일 수 있다.
- [0037] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 금속 제련방법에 있어, 용융염 전해에 의한 환원 단계를 도시한 일 공정도이다. 상기 용융염 전해환원 단계는 액체금속 음극, 전해염과 양극을 포함하는 전해조에서 수행될 수 있다. 상기 전해환원 시, 목적금속 산화물을 포함하는 원료는 전해염에 포함되어 전해환원 공정이 수행될 수 있다.
- [0038] 상기 용융염 전해환원 단계에서 전해염은 알칼리금속 할로젠화물 및 알칼리토금속 할로젠화물로 이루어진 군 중 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다. 이때, 상기 할로젠화물은 염화물, 불화물, 브롬화물, 요오드화물 및 이들의 조합으로 이루어진 군 중 선택된 1종을 포함할 수 있다. 음극으로 사용하는 금속이 용융되기 위해서 전해염의 기화점이 액체금속 음극의 용융점보다 높아야 하며, 전해염에는 목적금속 산화물의 용해도가 있어야 한다.
- [0039] 구체적인 일 예로, 제조하고자 하는 금속이 마그네슘이며 원료가 산화마그네슘을 함유하고 있으면, 산화마그네슘의 용해도가 있는 불화마그네슘(MgF₂)을 전해염으로 사용하는 것이 유리하고, MgF₂-CaF₂-NaF 또는 MgF₂-LiF로 구성된 혼합염을 전해염으로 사용하는 것이 보다 유리하다.
- [0040] 상기 용융염 전해환원 단계에서 양극 소재는 양극에서 발생하는 가스와 불활성인 소재로 구성할 수 있으며, 구체적으로 백금, 흑연, Inconel 690 및 이들의 조합으로 이루어진 군 중 선택된 1종의 내부식성 합금을 사용하는 것이 가장 바람직하나, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.

- [0041] 상기 용융염 전해환원 단계의 공정 온도는 전해염의 녹는점과 액체금속 음극의 녹는점 또는, 액체금속 음극과 목적금속이 이루는 합금이 액상을 형성할 수 있는 이상의 온도이면 무방하다. 다만 안정적인 용융상을 유지하면 서도 과도한 에너지 소모를 방지하는 측면에서 전해염의 녹는점은 전해염의 공정(eutectic)온도와 차가 10 내 지 100 ℃인 것이 좋다. 실질적인 일 예로 전해염이 MgF_2-CaF_2-NaF 혼합염인 경우 전해환원이 수행되는 온도는 1273 내지 1283 K일 수 있으며, MgF_2-LiF 혼합염인 경우 온도는 1083 내지 1093 K 일 수 있다.
- [0042] 상기 용융염 전해환원 단계가 수행되는 시간은, 투입된 목적금속 산화물이 모두 환원되는 시간이면 족하다. 구 체적인 일 예로 전해환원 단계는 10.3 내지 28.7 ks 동안 수행될 수 있으나, 전해환원이 수행되는 시간은 투입 되는 목적금속 산화물의 양을 고려하여 적절히 조절될 수 있으며, 상기 시간에 의해 반드시 한정되는 것은 아니 다. 또한, 전해환원 단계 시 음극에 인가되는 전위는 안정적인 환원반응이 발생할 수 있는 정도이면 무방하다. 구체적인 일 예로, 음극에 인가되는 전압은 3 V일 수 있으나, 이에 반드시 한정되는 것은 아니다.
- [0043] 상기 용융염 전해환원 단계에서 목적금속이 마그네슘이고, 액체금속 음극이 구리, 은 및 주석으로 이루어진 군 중 선택된 1 종 이상, 양극이 백금일 경우, 전해조 내 반응은 다음과 같이 진행될 수 있다.
- [0044] 전해: $MgO(s) \rightarrow Mg(l) + 1/2 O_2(g)$
- [0045] 음극: $Mg^{2+}(in\ molten\ salt) + 2e^- = Mg(l)\ in\ Cu, Ag, or\ Sn$
- [0046] 양극: $O^{2-}(in\ molten\ salt) = O_2(g) + 2e^-$
- [0047] 상기 용융염 전해환원 단계를 통해 액체금속 음극에 목적금속이 혼입되어 합금화가 진행될 수 있고, 상기 합금 의 밀도는 전해염의 최대밀도보다 크며, 이에 전해조 하부에 침전되어 전해염으로부터 용이하게 분리할 수 있다. 분리된 액상의 합금을 고화시키거나 액체 상태로 이송하여 후속 단계에서 진공증류 공정을 통해 고순도의 목적 금속을 얻을 수 있다.
- [0048] 상기 진공증류 공정은 온도를 1100 K 내지 1400 K로 하여 수행될 수 있고, 진공증류 공정이 수행되는 시간은 5 내지 10 시간 동안 수행될 수 있으나, 진공증류 공정이 수행되는 온도 및 시간은 투입되는 합금(목적금속-액체 금속 음극)의 종류와 양을 고려하여 적절히 조절될 수 있으며, 상기의 공정 온도, 시간에 의해 반드시 한정되는 것은 아니다.
- [0049] 상기 진공증류 공정은 도 3에 도시한 바와 같이 최하단에 상기 목적금속-액체금속 음극 합금을 배치한 진공 증 류탑에서 수행될 수 있다. 상기 진공 증류탑은 증류 영역에 따라 하단으로부터 상단까지 온도 구배가 형성될 수 있다.
- [0050] 상기 진공증류 공정 수행 후, 특정 온도 영역에서 도 4(a)에 나타난 바와 같이 수지상의 목적금속(마그네슘)이 형성될 수 있고, 증류탑 하단에서는 도 4(b) 하단에 나타난 바와 같이 액체금속 음극 소재가 잔류할 수 있다.
- [0051] 상기 진공증류 공정 수행 후, 증류탑 하단에 잔류한 액체금속 음극소재는 다시 상기 용융염 전해공정 과정에서 액체금속 음극으로 활용될 수 있다.
- [0053] 이하, 실시예 및 실험예에 의하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명하고자 한다. 단, 하기 실시예 및 실험예는 본 발명을 예시하기 위한 것일 뿐 본 발명의 범위가 이들만으로 한정되는 것은 아니다.
- [0055] <실시예 1> 액체금속 음극을 이용한 산화 마그네슘의 용융염 전해
- [0056] 도 2에 본 실시예에서 사용되는 용융염 전해 장치를 개략적으로 나타내었다.
- [0057] 원료로 산화마그네슘(MgO), 전해염은 MgF_2-CaF_2-NaF 계 또는 MgF_2-LiF 계의 복합염 사용하였고, 상기 복합염은 473 K의 온도, 진공에서 3 일 이상 건조 처리 후 사용하였다.
- [0058] 액체금속 음극은 구리, 은 및 주석으로 이루어진 군 중 선택된 1종 이상을 사용하였다. 액체금속 음극에 전하를 흘려주기 위한 음극 리드선은 탄소봉을 니켈와이어와 연결시키고 이를 알루미늄나 튜브에 삽입하여 제작하였다. 탄소봉과 알루미늄나 튜브 사이로 전해염이 스며드는 것을 방지하기 위해, 알루미늄나계의 세라믹 접착제를 사용하 였고, 저온 및 고온에서 건조 후 사용하였다.
- [0059] 양극 소재는 탄소봉 또는 백금선을 사용하였다. 양극 리드선은 상기 양극 소재를 니켈 와이어와 연결시키고 이 를 알루미늄나 튜브에 삽입하여 제작하였으며, 또한 양극 소재와 알루미늄나 튜브 사이를 세라믹 접착제를 사용하여

마감하였다.

[0060] 전극 준비 후 액체금속 음극을 마그네시아 또는 알루미늄 도가니에 장입하고, 상기 도가니를 전해조 하부에 위치시킨 다음, 상기 전해염을 채우고 양극을 전해염 내부에, 음극 리드선을 액체금속 음극 내부에 설치하였다.

[0061] 이후 반응기 내 분위기를 아르곤 가스 분위기로 전환하였으며, 실험 온도(1083 K, 1093 K, 1273 K, 1283 K) 도달 후 전해를 실시하였다.

[0063] <실시예 2> 진공 증류

[0064] 도 3에 본 실시예에서 사용되는 증류탑을 개략적으로 나타내었다.

[0065] 본 실험을 위해 모의 Mg-Cu, Mg-Ag 및 Mg-Sn 합금을 제작하고, 이를 증류탑 하단에 위치시킨 다음, 진공 분위기를 유지시키면서 실험 온도 (1200 K)까지 승온 시켰고, 5 시간 동안 증류반응을 진행시켰다.

[0067] <실험예 1> MgF₂-CaF₂-NaF계의 전해염, 1273 및 1283 K의 전해온도에서 회수된 합금의 성분 및 전류효율 분석

[0068] 표 1은 MgF₂-CaF₂-NaF계의 전해염을 사용하였을 경우 용융염전해 실험조건이며, 표 2는 전해 후 음극에서 회수된 마그네슘 합금의 성분분석, 전류효율 분석 결과이다. 또한 도 5는 전해실험 후 회수된 마그네슘 합금들의 사진이다.

표 1

실험번호 ^a	전해염 중량(g)			MgO 중량(g)	온도(K)	시간(ks)	인가전압(V)	음극	양극
	MgF ₂	CaF ₂	NaF						
1-1	56.3	56.3	12.5	12.5	1273	24.6	3	Cu	Pt ^b
1-2	45.0	45.0	10.0	10.0	1273	11.6	3	Cu	C ^c
1-3	90.0	90.0	20.0	20.0	1283	27.1	3	Ag	Pt ^b
1-4	45.0	45.0	10.0	10.0	1273	11.4	3	Ag	C ^c
1-5	45.0	45.0	10.0	10.0	1273	10.3	3	Sn	Pt ^b

[0071] a : 실험조건; 석영 반응기 및 액체금속 음극을 수용하는 MgO 도가니가 사용됨

[0072] b : 와이어, 1 mm 직경, 99 % 순도

[0073] c : 로드, 8 mm 직경

표 2

실험번호	전류효율 (%)	각 성분 함량(wt%) ^a						
		Mg	Ag	Cu	Sn	Al	Ca	Na
1-1	85.6	9.82	N.D	Bal.	0.02	0.01	0.01	N.D
1-2	84.5	14.6	N.D	Bal.	0.15	0.10	0.01	N.D
1-3	44.3	6.53	Bal.	0.02	N.D	0.04	0.02	N.D
1-4	56.6	12.7	Bal.	0.17	N.D	0.58	0.09	0.05
1-5	75.8	9.07	N.D	0.03	Bal.	0.04	0.89	1.81

[0076] a : ICP-OES 분석을 통해 측정됨

[0077] N.D : 미 검출됨(<0.005 wt%)

[0078] 상기 표에 미 기재된 원소는 ICP-OES 분석으로 미 검출됨

[0080] 음극으로 구리를 사용하고, 양극으로 백금 또는 탄소를 사용하였을 경우, 전류효율은 각각 85.6 % 및 84.5 %를 나타내었다. 도 6은 각각의 실험에서 회수된 음극의 XRD 분석 결과이다. 성분분석 결과, 주로 MgCu₂ 금속간 화

합물이 얻어진 결과를 볼 수 있으며, 일부 Mg₂Cu가 생성되었음을 알 수 있다.

[0081] 음극으로 은을 사용하고 양극으로 백금 및 탄소를 사용하였을 경우, 전류효율은 각각 44.3 %와 56.6 %를 나타내었다. 도 7은 전해 실험 후 음극에서 회수된 시료의 XRD 분석결과이다. 성분분석결과, Ag₃Mg 금속간 화합물이 얻어진 결과를 볼 수 있다. Ag를 음극으로 사용하였을 경우, 1273 K에서 전해 시 구리를 음극으로 사용하였을 경우 대비 낮은 전류효율을 나타내었다.

[0082] 음극으로 주석을 사용하고 양극으로 백금을 사용하였을 경우 전류효율은 75.8 %를 나타내었다. 도 8은 전해 실험 후 음극에서 회수된 시료의 XRD 분석결과이다. 성분분석결과, Mg₂Sn 금속간 화합물이 얻어진 결과를 볼 수 있다. Sn을 음극으로 사용하였을 경우 1273 K에서 전해 시 구리보다는 다소 낮은 전류효율을 보였으나 기존 공정 전류효율인 40-60 % 보다는 높은 전류효율을 나타냈다. 이와 같은 높은 전류효율은 1273 K의 높은 온도에서 전해가 진행되었음에도 불구하고 Mg-Sn 합금 생성에 의해 마그네슘 금속의 활동도가 낮아졌기 때문인 것으로 판단된다.

[0084] <실험예 2> MgF₂-LiF계의 전해염, 1083 및 1093 K의 전해온도에서 회수된 합금의 성분, 전류효율 분석

[0085] 표 3은 MgF₂-LiF계의 전해염을 사용하였을 경우 용융염전해 실험조건이며, 표 4는 전해 후 음극에서 회수된 마그네슘 합금의 성분분석, 전류효율 결과이다.

표 3

[0087]

실험번호 ^a	전해염 중량(g)		MgO 중량(g)	온도(K)	시간(ks)	인가전압(V)	음극	양극
	MgF ₂	CaF ₂						
1-6	54.0	46.0	10.0	1093	10.7	3	Cu	C ^b
1-7	54.0	46.0	10.0	1083	12.8	3	Ag	C ^b
1-8	81.0	69.0	15.0	1083	32.9	3	Ag	C ^b
1-9	54.0	46.0	10.0	1083	28.7	3	Sn	Pt ^c

[0088] a : 실험조건; 석영 반응기, 액체금속 음극을 수용하는 MgO 도가니(실험번호 1-7 내지 1-9), 액체금속 음극을 수용하는 Al₂O₃ 도가니(실험번호 1-6)가 사용됨

[0089] b : 로드, 8 mm 직경

[0090] c : 와이어, 1 mm 직경, 99 % 순도

표 4

[0092]

실험번호	전류효율(%)	각 성분 함량(wt%) ^a					
		Mg	Ag	Cu	Sn	Al	Li
1-6	76.2	12.5	N.D	Bal.	0.01	0.03	0.05
1-7	81.7	13.2	Bal.	0.01	N.D	0.04	0.04
1-8	79.5	6.82	93.1	N.A	N.A	N.A	N.A
1-9	68.2	5.20	N.D	0.01	Bal.	0.02	0.58

[0093] a : ICP-OES 분석을 통해 측정됨

[0094] N.D : 미 검출됨(<0.005 wt%)

[0095] N.A : 미 분석됨

[0096] 상기 표에 미 기재된 원소는 ICP-OES 분석으로 미 검출됨

[0098] 음극으로 구리 및 주석을 사용하였을 경우, 전류효율은 각각 76.2 % 및 68.2 %로, 상기 1273 K에서의 전해 시 전류효율보다는 다소 낮은 전류효율을 보였다. 도 9 및 도 10은 음극으로 구리 및 주석을 사용하였을 경우 전해

실험 후 회수된 음극의 XRD 분석결과이다. 성분분석 결과 Cu₂Mg 및 Mg₂Sn이 생성되었음을 알 수 있다. 따라서, MgF₂-LiF계의 전해염을 사용하여 전해온도가 낮아졌음에도 불구하고 음극으로 구리 및 주석을 사용하였을 경우에는 MgF₂-CaF₂-NaF계의 전해염을 사용하였을 경우 대비 전류효율에 미치는 영향이 그리 크지 않음을 알 수 있다.

[0099] 음극으로 은을 사용하였을 경우, 전류효율은 81.7 %를 나타냈으며 이를 보다 정확히 산출하기 위해 대용량 실험을 수행한 경우에도 전류효율은 79.5 %를 나타냈다. 도 11은 음극으로 은을 사용하였을 경우 전해실험 후 음극에서 회수된 Mg-Ag 합금의 XRD 분석결과이다.

[0100] 성분분석 결과 AgMg 및 Ag₃Mg 금속간 화합물이 생성되었으며 특히 Mg-Ag 합금 내 Mg 함유량이 증가됨에 따라 Ag₃Mg 금속간 화합물에서 AgMg 금속간 화합물이 생성된 결과를 볼 수 있다.

[0101] MgF₂-CaF₂-NaF계의 전해염을 사용하여 1273 K에서 전해 시 은을 음극으로 사용할 때 전류효율은 약 50.5 %였으나, MgF₂-LiF계의 전해염을 사용함으로써 공정온도가 낮아질 경우 전류효율은 약 80.6 %로 크게 상승하였다.

[0102] 따라서 은을 음극으로 사용할 경우, 용융온도가 낮은 전해염을 사용하여 전류효율 향상이 가능함을 알 수 있다.

[0104] <실험예 3> 진공 증류 후 회수된 마그네슘의 성분 분석

[0105] 상기 실시예 2에서, 모의 Mg-Cu, Mg-Ag, Mg-Sn 합금을 사용하여 1200 K에서 진공증류 시 온도가 452 내지 1024 K인 영역에서 마그네슘 금속이 회수되었고, 최하단 영역에서는 구리, 은, 주석 금속이 잔류하는 결과를 확인하였다.

표 5

[0108]

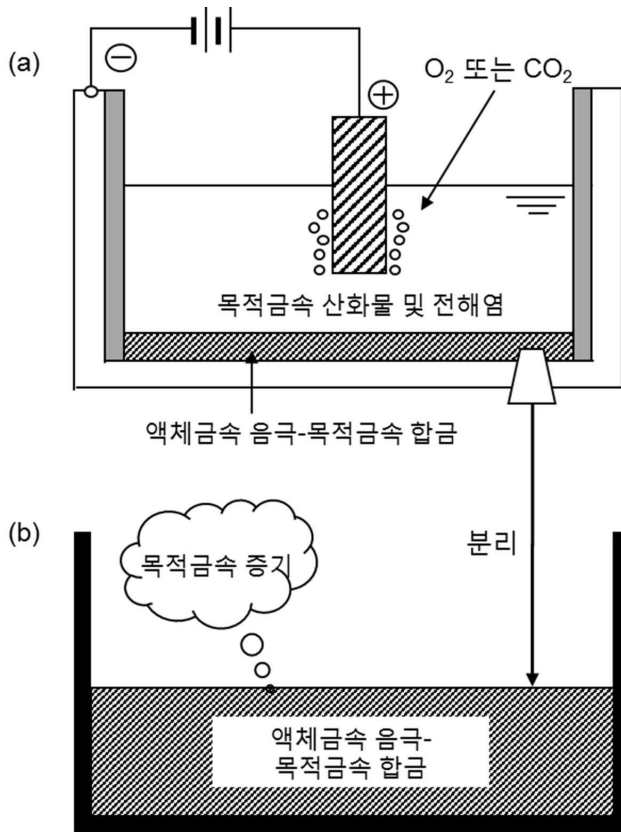
원료합금	각 원소 함량(%) ^a					
	Mg	Fe	Ni	Cu	Ag	Sn
Cu-Mg	99.537	0.363	0.012	N.D	N.D	N.D
Ag-Mg	99.999	N.D	N.D	0.002	N.D	N.D

[0109] a : GDMS에 의해 측정됨

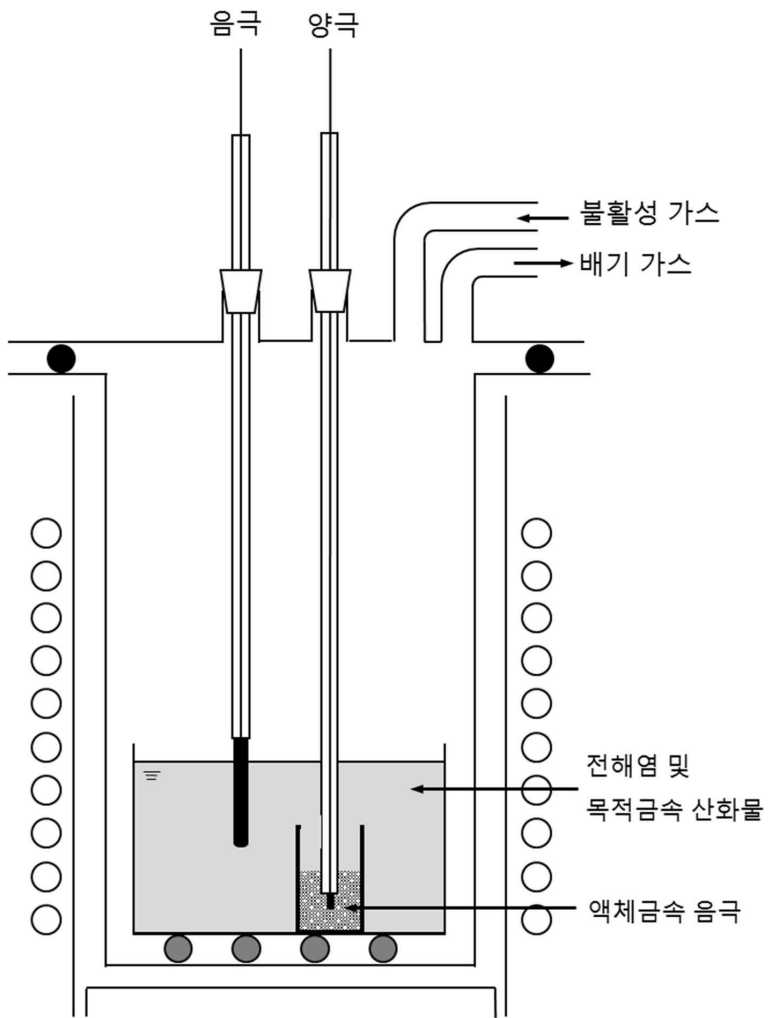
[0110] N.D : 미 측정됨. GDMS의 측정 한계 이하(<0.001 ppm)를 나타내는 기타 원소는 상기 분석에 의해 미 측정됨.

도면

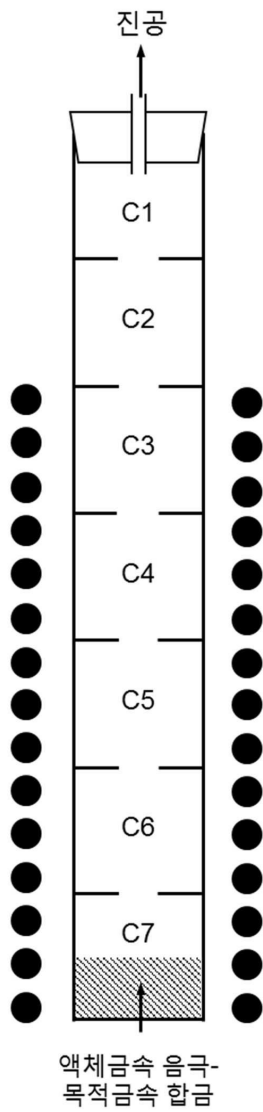
도면1



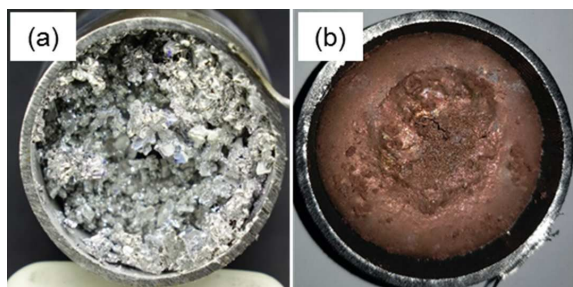
도면2



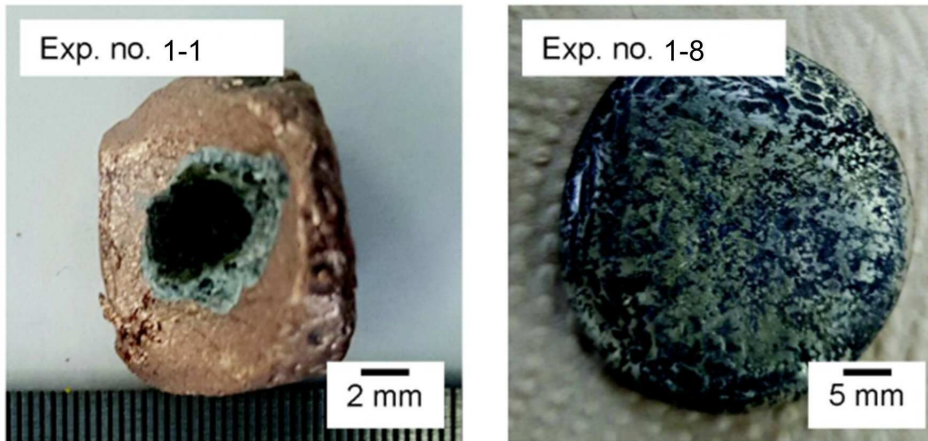
도면3



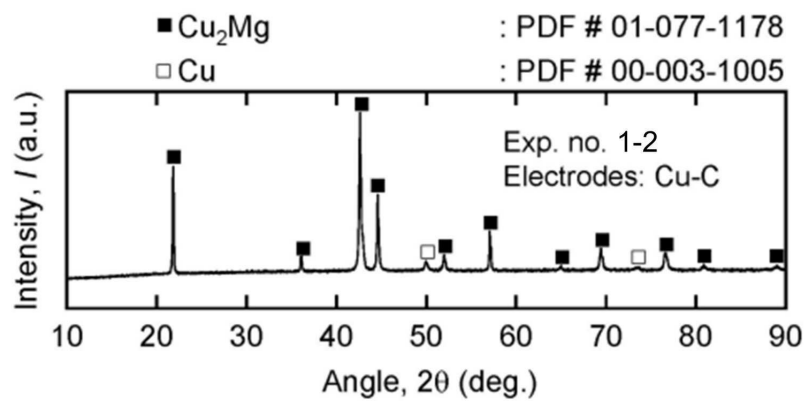
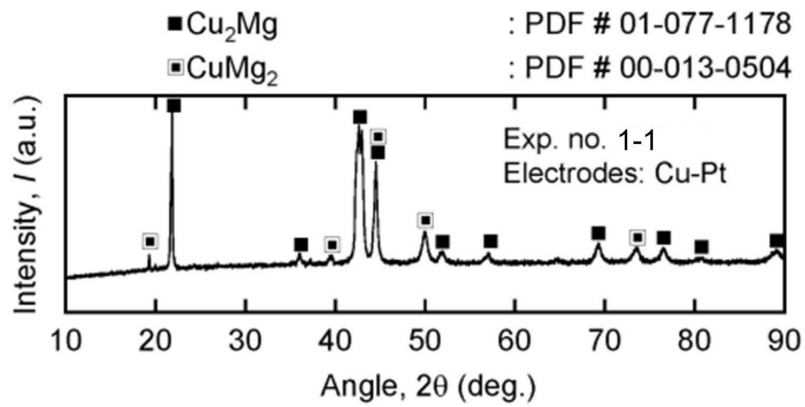
도면4



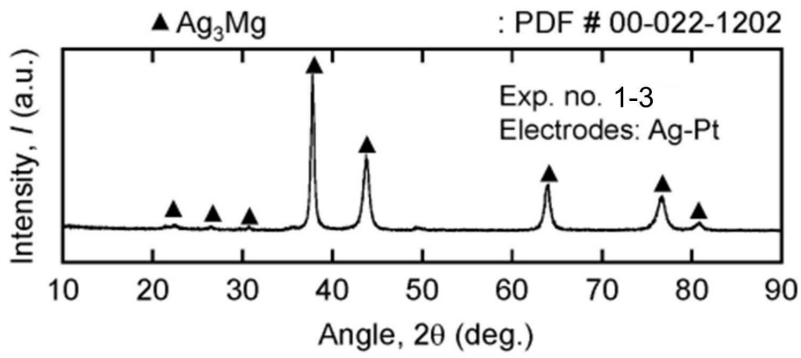
도면5



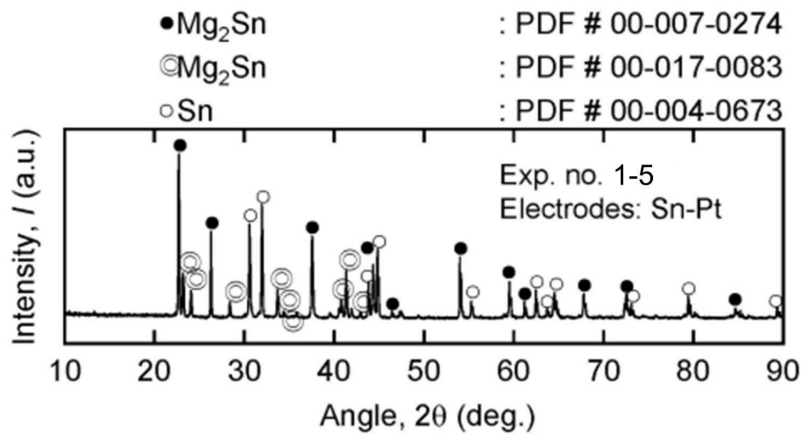
도면6



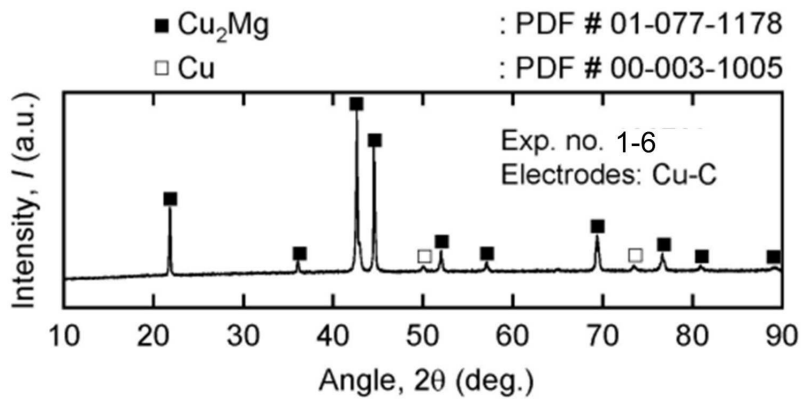
도면7



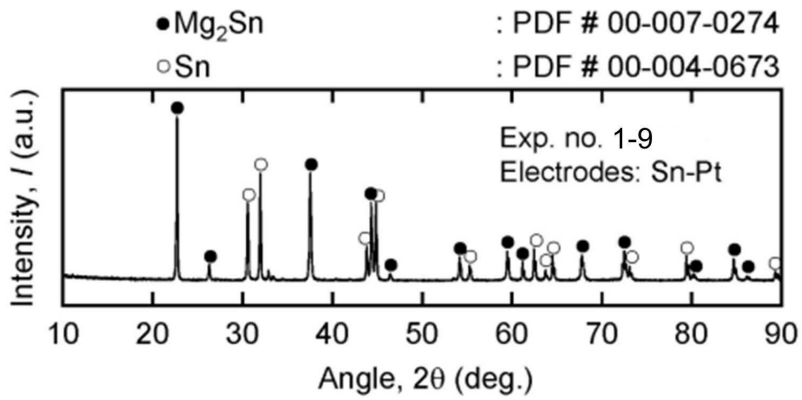
도면8



도면9



도면10



도면11

