

전해환원 공정에서 용융염 종류에 따른 REOCl 생성 거동

지현섭, 류효열, 정상문

충북대학교, 청주시 흥덕구 내수동로 52

smieong@chungbuk.ac.kr

1. 서론

대표적인 사용후 핵연료 금속전환 공정으로는 Li 환원공정과 전해환원 공정이 있다. Li 환원 공정은 고온의 LiCl를 650°C의 용융된 상태에서 수행되며, 전기화학적으로 생성된 Li을 이용하여 산화물을 금속으로 전환하는 방법이다. 고온 용융염 전해 환원 공정은 용융염을 전해질로 사용하여 다양한 금속 산화물로부터 고순도 금속을 제조하기 위한 방법이다. 또한 전해환원 공정에서 LiCl과 CaCl₂는 현재 연구되고 있는 대표적인 염으로 각각 실험 온도는 650°C 및 850°C에서 수행된다 [1]. CaCl₂는 고온에서 수행되며, 고온은 열역학적으로 금속산화물이 전기화학적으로 분해될 때 분해전위를 낮출 수 있을 뿐만 아니라 산소 이온의 확산속도 및 전극반응의 속도론 측면에서 긍정적인 영향을 준다. LiCl은 CaCl₂보다 낮은 온도에서 수행되며 일반적인 파이로공정에서는 후속공정인 전해정련공정과 연계를 위해 LiCl염을 사용하여 전해환원 공정을 수행하고 있다[2,3]. 하지만 CaCl₂의 경우에는 Nd₂O₃ 및 몇몇 희토류 산화물들이 염과 자발적 반응에 의하여 REOCl을 형성하고 CaCl₂에 용해되기 때문에 사용후 핵연료 금속 산화물의 용융염 전해 환원에 적합하지 않음을 열역학적 자료와 전해환원 실험을 통해 규명하였다.

2. 본론

희토류 산화물의 전해환원 실험시 사용하는 용융염매질의 열역학적인 특성을 규명하기 위하여 HSC Chemistry를 사용하여 열역학적 자료를 계산하였다. 희토류 산화물이 LiCl 또는 CaCl₂ 염과 만나 REOCl을 생성하는 ΔG값을 계산하였고, 반응식은 아래와 같다.

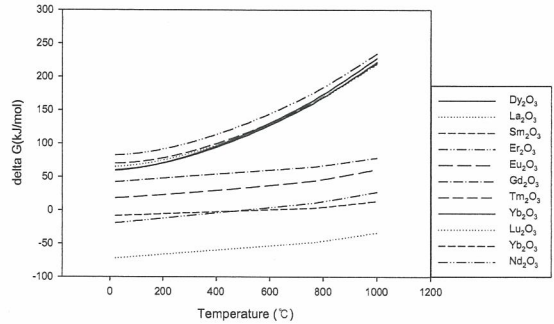


Fig. 1. Gibb's free energy of the formation of REOCl in molten CaCl₂ salt.

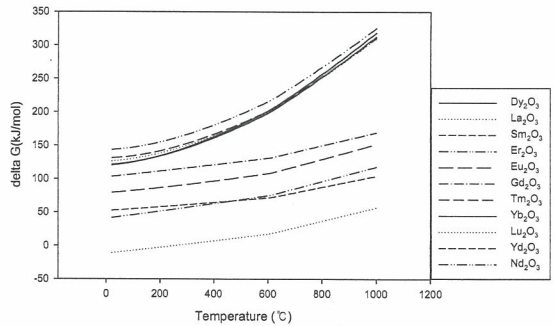


Fig. 2. Gibb's free energy of the formation of REOCl in molten LiCl salt.

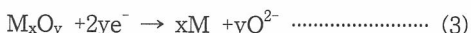
Fig. 1.은 희토류 산화물이 CaCl₂염과 반응하여 REOCl을 생성하는 반응에 대한 ΔG값을 나타낸 그래프이다. 0°C부터 500°C범위에서 La₂O₃, Nd₂O₃ 및 Yb₂O₃는 CaCl₂염과 반응하여 REOCl을 자발적으로 생성하는 것을 확인할 수 있다. 하지만 CaCl₂와 달리 LiCl에서는 La₂O₃을 제외한 산화물들의 ΔG값이 양수를 나타내기 때문에 자발적으로 반응이 일어나지 않음을 예측할 수 있다. 그 중에서도 Nd의 경우에는 CaCl₂ 염에서는 ΔG값이 낮은 온도에서 음수값을 갖지만 LiCl에서는 항상 양의 값을 갖는 것을 확인할 수 있다. 이를 통해 Nd₂O₃은 CaCl₂ 염에서 자발적으로 NdOCl을 생성하는 반면에 LiCl 염에서는 자발적으로

NdOCl을 생성하지 않을 것으로 예측된다.

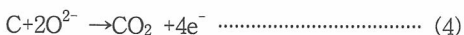
용융염 종류에 따른 REOCl의 생성거동을 파악하기 위해서 각각 CaCl₂ 및 LiCl 염에서 순수 Nd₂O₃과 Nd₂O₃-TiO₂ 혼합물의 전해환원 실험을 수행하였다. 모든 전해환원 실험은 고순도의 글로브박스에서 하였다. 양극은 graphite rod, 음극은 산화물 pellet을 사용하였고, 3.2V의 일정 전압을 가해 주었다. CaCl₂염의 경우에는 850℃, LiCl의 경우에는 750℃에서 전해환원 실험을 하였다.

산화물의 일반적인 전해환원 반응식은 다음과 같다.

음극반응:



양극반응:



반응식 (3)은 음극에서 금속 산화물이 금속으로 전기화학적 환원됨을 설명한다. 그리고 반응식 (4)는 용융염 내에 존재하는 산소이온과 graphite의 탄소입자가 반응하여 CO 및 CO₂가 생성됨을 나타낸다.

Fig. 3.은 Nd₂O₃과 TiO₂이 4:6비율인 혼합물을 CaCl₂에서 전해환원 실험을 한 샘플의 XRD 결과이다. 그림을 살펴보면 혼합물은 Ti 금속피크가 나타났지만 Nd와 관련된 피크는 나타나지 않았다. 이는 전해환원공정에서 Nd산화물이 CaCl₂염과 반응하여 NdOCl이 형성되었으며 염에 용해된 것으로 추측할 수 있다.

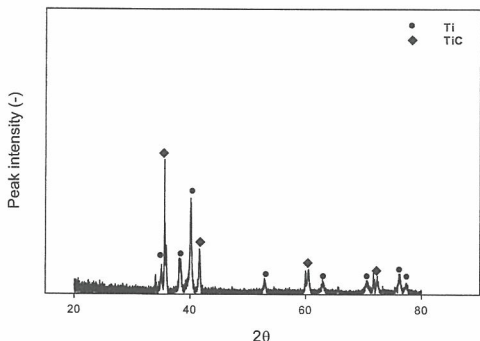


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of reduced sample in CaCl₂ molten salt.

또한 순수 Nd₂O₃을 CaCl₂와 LiCl염에서 각각 전해환원 실험한 결과 CaCl₂ 염에서는 Nd₂O₃ 산화물이 용해되어 사라졌지만 LiCl 염에서는 용해되지 않고 pellet 형태를 그대로 유지함을 확인할 수 있었다. 이 결과를 통해 Nd₂O₃가 CaCl₂염에서는 자발적으로 NdOCl을 형성하고, LiCl에서는 자발적으로 NdOCl을 형성하지 않는다는 사실이 이론적인 열역학적 데이터와 일치함을 규명할 수 있다.

3. 결론

사용후 핵연료 전해환원 공정에서 주로 사용되는 LiCl과 CaCl₂염의 REOCl의 생성거동을 파악하기 위해서 순수 Nd₂O₃과 Nd₂O₃-TiO₂ 혼합물의 전해환원 실험을 수행하였다. 실험결과 CaCl₂염에서는 자발적으로 NdOCl을 형성하고, LiCl에서는 자발적으로 NdOCl을 형성하지 않았다. 이는 이론적인 열역학적 데이터와 일치하며 CaCl₂와 반응하여 REOCl이 자발적 생성될 경우 CaCl₂를 전해환원 공정에서 사용하기에는 적당하지 않음을 확인하였다.

4. 감사의 글

본 연구는 한국지질자원 연구원에서 주관하는 기술혁신 사업의 지원으로 수행 되었습니다.

5. 참고문헌

[1] 한국방사성폐기물학회, 2009년 추계학술대회 논문요약집, p332, 2009.
 [2] Journal of Korean Radioactive Waste Society, Vol.5, No. 4, pp. 283-295, 2007.
 [3] 한국화학공학회지, Vol.50, No. 4, pp. 696-701, 2012.