

용융염-액체금속 추출 공정을 위한 란타나이드 원소들의 과냉각액체상태 Gibbs 자유에너지의 평가

박병기, 김범규, 이인형, 이봉수*, 김신**

순천향대학교, 충남 아산시 신창면, 336-885

*건국대학교, 충북 충주시 충원대로 268, 380-701

**제주대학교, 제주도 제주시 제주대학로 102, 690-756

byunggi@sch.ac.kr

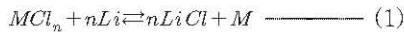
1. 서론

파이로공정의 전해정련 및 전해제련 과정 중에 란타나이드는 LiCl-KCl 용융염에 축적되며 란타나이드가 일정 농도 이상이 되면 용융염을 정화시킨 후 재사용하기 위한 정화공정이 한국원자력연구원에서 개발되었다. 용융염의 정화공정 전에 폐용융염에서 잔류 악티나이드를 최대한 회수하기 위하여 용융염(LiCl-KCl)-액체금속(Cd 또는 Bi) 추출법을 이용할 수 있다. 잔류 악티나이드의 회수를 위하여 악티나이드와 란타나이드 거동을 파악하려면 분배계수에 대한 예측이 필요하여 이를 위하여 열역학적 인자를 평가하였다.

2. 본론

2.1 용융염-액체금속 추출 이론

용융염과 액체금속을 접촉하면 용융염 및 액체금속에 용해된 원소들은 용융염과 액체금속에서 Gibbs 자유에너지의 차이에 따라 교환반응이 일어난다. 강력한 산화제로 Li 원소를 사용하면 용융염에 용해된 금속이온은 다음 반응에 의해 액체금속으로 환원된다.



평형상태에서 화합물의 생성 Gibbs 자유에너지를 이용하면 분배계수의 비는 활동도 계수와 염화물의 과냉각액체(Supercooled Liquid, SCL)상태 생성 Gibbs 자유에너지에 의해 다음과 같이 주어진다.

$$\ln \frac{D_M}{D_{Li}^n} = - \frac{n \Delta G_{f, LiCl(SCL)}^0 - \Delta G_{f, MCl_n(SCL)}^0}{R} \frac{1}{T} + n \ln \frac{\gamma_{Li(LM)}}{\gamma_{LiCl(MS)}} + \ln \frac{\gamma_{MCl_n(MS)}}{\gamma_{MLM}} \quad (2)$$

식(2)에 따르면 용융염과 액체금속이 접촉하고 있을 때 용해된 금속의 열역학적 특성의 차이에

의해 용해된 금속의 분배는 1)염화물의 과냉각액체상태 생성 Gibbs 자유에너지와 2)용융염과 액체금속에서 금속의 활동도계수 의해 결정된다. 식(2)에서 Gibbs 자유에너지는 엔탈피와 엔트로피의 함수로 주어지므로 이 관계를 이용하면 식(2)는 온도의 함수로 다음과 같이 변형된다.

$$\ln \frac{D_M}{D_{Li}^n} = - \left(\frac{\Delta_r S^0}{R} \right) - \left(\frac{\Delta_r H^0}{R} \right) \frac{1}{T} + \left(n \ln \frac{\gamma_{Li(LM)}}{\gamma_{LiCl(MS)}} + \ln \frac{\gamma_{MCl_n(MS)}}{\gamma_{MLM}} \right) \quad (3)$$

여기서

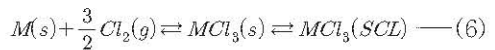
$$\Delta_r H^0 = n \Delta H_{f, LiCl(SCL)}^0 - \Delta H_{f, MCl_n(SCL)}^0 \quad (4)$$

$$\Delta_r S^0 = n \Delta S_{f, LiCl(SCL)}^0 - \Delta S_{f, MCl_n(SCL)}^0 \quad (5)$$

이며 이 값은 분리계수비의 온도계수를 제공한다.

2.2 분배계수비의 온도계수 평가 방법

LiCl-KCl 용융염에서 용질 염화물은 용융점 이하에서 액체 상태로 존재하므로 용융염에서 용질 염화물의 과냉각액체상태는 고체 생성, 용융의 2 단계 반응에 의해 생성된다.



따라서 염화물의 과냉각액체생성 Gibbs 자유에너지는 염화물의 고체생성 Gibbs 자유에너지와 염화물의 과냉각용융 Gibbs 자유에너지의 합으로 주어진다. 염화물의 과냉각용융 Gibbs 자유에너지는 염화물 과냉각용융 엔탈피와 과냉각용융 엔트로피의 함수로서 염화물의 열용량 함수를 이용하여 다음과 같이 추정할 수 있다.

$$\Delta H_{f(fusion)}^0 - \Delta H_m = \int_T^{T_m} \Delta C_p dT \quad (7)$$

$$\Delta S_{f(fusion)}^0 - \Delta S_m = \int_T^{T_m} \frac{\Delta C_p}{T} dT \quad (8)$$

여기서 첨자 m은 대상 염화물의 용융점을 나타내며 ΔH_m 과 ΔS_m 은 각각 용융 엔탈피와 용융 엔트로피를 나타낸다. ΔC_p 는 액체상태의 열용량

에서 고체상태의 열용량을 ΔC_p 함수로 다음과 같이 주어진다.

$$\Delta C_p = C_{p(liquid)} - C_{p(s)} \quad (9)$$

고체상태 생성 Gibbs 에너지의 온도 의존성은 열용량 함수를 사용하여 다음과 같이 얻어진다.

$$\Delta G_{f(s)}^0(T) - \Delta G_{f(s)}^0(T_0) - (T - T_0)\Delta S_{f(s)}^0(T_0) + \int_{T_0}^T \Delta C_{p(s)} dT - T \int_{T_0}^T \frac{\Delta C_{p(s)}}{T} dT \quad (10)$$

여기서

$$\Delta S_{f(s)}^0(T_0) = S_{f(ch)}^0(T_0) - S_{f(m)}^0(T_0) - (n/2)S_{f(Cl_2)}^0(T_0) \quad (11)$$

$$\Delta C_{p(s)} = C_{p(ch)} - C_{p(m)} - (n/2)C_{p(Cl_2)} \quad (12)$$

LiCl-KCl 용융염에서 란타나이드는 2원자가 또는 3원자의 이온으로 존재한다. 용융염-액체금속 추출의 예측을 위해서는 모든 란타나이드 이온에 대해 일관성 있게 기준상태의 Gibbs 에너지를 평가할 필요가 있다.

3. 결론

문헌에 발표된 자료 중에서 2원자와 3원자간의 모든 란타나이드 염화물에 대해 열용량을 평가한 Chervonnyi 등[1,2]의 결과를 이용하여 과냉각용융 Gibbs 자유에너지를 평가한다. 염화물의 고체상태 생성 Gibbs 에너지는 란타나이드 금속에 대한 열용량 함수로 Konings 등[3]의 자료를 이용하여 평가하였다. 또한 Pm의 경우 Gschneider[4]의 자료를 이용하였다. 염소 기체의 열용량은 Barin[5]의 자료를 곡선맞춤하여 사용하였다. 문헌 자료를 바탕으로 추정된 과냉각액체상태 생성 Gibbs 자유에너지는 다시 최소자승법을 이용하여 673-873K의 온도범위에서 과냉각액체 생성 엔탈피와 과냉각액체 생성 엔트로피의 함수로 구하여 Table 1에 3원자가 염화물과 2원자가 염화물에 대한 과냉각액체 기준상태에 대한 열역학적 자료를 정리하였다. 이 값을 이용하여 분배계수 비 함수의 온도계수를 구하여 Table 2에 정리하였다.

4. 감사의 글

이 연구는 원자력기초공동연구소사업을 통한 교육과학기술부의 재정적 지원에 의해 이루어졌습니다.

5. 참고문헌

[1] A. D. Chervonnyi, N. A. Chervonnaya, Russian

Journal of Physical Chemistry A, Vo. 81, No. 11, pp. 1751-1767, 2007.

[2] A. D. Chervonnyi, N. A. Chervonnaya, Russian Journal of Physical Chemistry A, Vo. 82, No. 1, pp. 26-40, 2008.
 [3] R.J.M. Konings, O. Benes, J. Phys. Chem. Ref. Data, Vol. 39, No. 4, pp. 1-47, 2010.
 [4] K.A. Gschneider, Jr. Rare Earth Alloys, D. Van Nostrand Company, New York. 1961.
 [5] I. Barin, "Thermochemical Data", of pure substances", VCH, 1989.

Table 1. Gibbs free energy of formation for supercooled liquid state of lanthanide chloride [temperature range: 673K - 873K].

	고체상태		과냉각 용융		과냉각 액체상태	
	$\Delta H_{f(liquid)}^0$	$\Delta S_{f(liquid)}^0$	$\Delta H_{f(liquid)}^0$	$\Delta S_{f(liquid)}^0$	$\Delta H_{f(liquid)}^0$	$\Delta S_{f(liquid)}^0$
La(III)	-1068.89	-0.25	44.32	0.04	-1024.56	-0.21
Ce(III)	-1050.06	-0.23	45.47	0.04	-1004.59	-0.19
Pr(III)	-1047.39	-0.23	43.00	0.04	-1004.39	-0.19
Nd(III)	-1030.63	-0.23	40.03	0.04	-990.60	-0.19
Pm(III)	-1029.84	-0.23	40.97	0.04	-988.87	-0.19
Sm(III)	-1015.59	-0.23	42.15	0.04	-973.43	-0.19
Eu(III)	-920.61	-0.24	41.26	0.05	-879.35	-0.19
Gd(III)	-1025.96	-0.26	37.51	0.04	-988.45	-0.22
Tb(III)	-1000.37	-0.23	30.62	0.04	-969.75	-0.20
Dy(III)	-980.03	-0.22	19.20	0.02	-960.83	-0.20
Ho(III)	-987.08	-0.22	22.90	0.02	-964.18	-0.20
Er(III)	-985.34	-0.22	27.27	0.02	-958.07	-0.20
Tm(III)	-985.85	-0.22	25.22	0.02	-960.63	-0.20
Yb(III)	-949.25	-0.21	24.89	0.02	-924.37	-0.19
Lu(III)	-973.57	-0.22	26.39	0.02	-947.18	-0.20
La(II)	-498.90	-0.15	32.03	0.03	-466.87	-0.12
Ce(II)	-545.97	-0.14	31.81	0.03	-514.17	-0.12
Pr(II)	-660.63	-0.15	32.68	0.03	-627.95	-0.12
Nd(II)	-684.26	-0.15	32.96	0.03	-651.30	-0.12
Pm(II)	-736.07	-0.13	33.33	0.03	-702.75	-0.10
Sm(II)	-794.95	-0.15	18.13	0.01	-776.82	-0.14
Eu(II)	-816.31	-0.16	17.18	0.01	-799.13	-0.14
Gd(II)	-491.39	-0.16	33.28	0.03	-458.11	-0.14
Tb(II)	-589.89	-0.14	31.92	0.03	-557.97	-0.11
Dy(II)	-676.78	-0.14	27.15	0.02	-649.63	-0.11
Ho(II)	-655.30	-0.14	27.20	0.03	-628.10	-0.11
Er(II)	-632.33	-0.14	27.16	0.03	-605.17	-0.11
Tm(II)	-702.79	-0.14	26.82	0.03	-675.97	-0.12
Yb(II)	-774.09	-0.15	27.04	0.03	-747.05	-0.12
Lu(II)	-422.04	-0.13	26.65	0.03	-395.40	-0.10
Li(I)	-408.63	-0.08	19.28	0.02	-389.35	-0.06

Table 2. Coefficient of the ratio of distribution coefficient between lanthanide and lithium.

원소	Trichloride		Dichloride	
	$\Delta_r H^0/R$	$\Delta_r S^0/R$	$\Delta_r H^0/R$	$\Delta_r S^0/R$
La	-17258.2	3.31	-37504.9	-0.42
Ce	-19660.9	1.29	-31816.4	-0.70
Pr	-19684.6	1.58	-18132.2	-0.31
Nd	-21343.1	1.52	-15323.8	-0.43
Pm	-21551.3	0.94	-9135.6	-2.75
Sm	-23408.0	1.07	-226.5	1.77
Eu	-34724.0	1.31	2456.3	2.64
Gd	-21602.2	4.35	-38558.9	1.71
Tb	-23851.3	1.68	-26547.9	-1.23
Dy	-24924.0	2.11	-15524.3	-1.25
Ho	-24521.1	2.08	-18113.7	-1.14
Er	-25255.4	1.88	-20871.1	-0.98
Tm	-24947.9	2.35	-12356.2	-0.68
Yb	-29309.1	1.59	-3807.2	-0.10
Lu	-26565.3	2.48	-46101.2	-2.06