

KCl-LiCl 공정 용융염욕에서 열역학적 싸이클법에 의한 금속산화물의 용해도적 계산

백 영 현

고려대학교 금속공학과

Calculations of Solubility Product Constants for Metal Oxides in the KCl-LiCl Eutectic Composition by Exact Thermodynamic Cycle

Young Hyun Paik

Dept. of Met. Eng. College of Eng. Korea University
1 Anam-dong Sungbuk-Ku, Seoul 136-701

Abstract

Solubility Products of metal oxides, such as Al_2O_3 , ThO_2 and UO_2 in KCl-LiCl eutectic composition was calculated by using an exact thermodynamic cycle. The values for Al_2O_3 , ThO_2 and UO_2 were found to be 2.51×10^{-27} , 4.97×10^{-15} and 2.17×10^{-12} in mole per liter basis at 743 K, respectively. The correlation of theoretical values with those of experiment were in good agreement. It is worth to note that the exact cycle method was proved to be satisfactory in making predictions of solubilities and also solubility products of sparingly soluble metal oxides in an ionic salt system.

1. 서 론

용융염은 전해정련, 전해채취, 전기도금등 여러 분야에 있어서 그 중요성이 알려져 있으며, 특히 근래에 각광을 받기 시작한 고 에너지용 축전지의 분야에 있어서도 관심의 대상이 되고 있다.

많은 용융점 중에서도 KCl-LiCl[(K-Li)Cl로 표기] 공정조성은 높은 온도에서 화학적 또는 전기적으로 안정하며 높은 전도도를 가지고 있기 때문에 고온용 용매로서 적합하다. 특히 이 혼합염은 탄산염, 황산염 및 질산염 등과는 달리 산소이온의 donor로 작용하지 않기 때문에 오히려 용매로서 활용도가 높다¹⁾. 대부분의 금속 산화물이나 황화물은 이

(K-Li)Cl공정염중에 미량으로 용해하거나 거의 용해하지 않는다. 따라서 이와 같은 특성은 금속 산화물이나 황화물을 선택적으로 분리하거나 정제하는데 유리하다. 이들 화합물은 Cl_2 -CO, HCl-H₂ 등의 적절한 염화-환원제를 사용하여 용매에 선택적으로 용해시킬 수 있다²⁾.

용융(K-Li)Cl공정염 중에서 금속산화물과 황화물들의 용해도 및 용해도적은 전해정련이나 전기도금과 같은 금속공정에 중요한 기초자료가 될 뿐만 아니라 고온용전지를 위한 전극재료의 선택에 있어서도 대단히 중요하다. Martinot와 Fuger³⁾는 액티나이드 산화물의 용해도적용, Sabounji⁴⁾ 등은 중금속 산화물과 황화물의 용해도적용 (K-Li)Cl용융 공정염

중에서 실험적으로 측정된 바 있다. 한편 같은 용매 중에서 Seon⁵⁾은 FeO의 용해도를, 그리고 Seefurth⁶⁾은 Li₂S의 용해도를 실험적으로 측정하였다. 이와같은 측정에는 보통 표준전극으로 Ag/Ag⁺, 그리고 지시전극으로 Y₂O₃로 안정화한 ZrO₂를 사용하여 Na₂CO₃로 적정한다.⁷⁾ 이와같은 적정법은 그 과정이 고도의 숙련을 필요로 하며, 측정상의 어려움 때문에 열역학적 계산에 기초한 이론적 뒷받침이 필요하다.

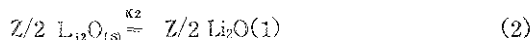
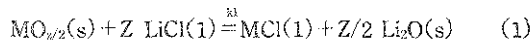
본 연구에서는 (K-Li)Cl용융 공정염 중에서 금속 산화물들의 용해도적용 열역학적으로 계산하는 시도를 하였다. 계산에는 exact thermodynamic cycle법을 사용하였으며 금속 산화물로서 Al₂O₃, ThO₂ 및 UO₂를 택하여 계산해 본 결과 실험오차 범위에서 잘 일치하였으며 열역학적 사이클법은 용해도적용 계산에 대단히 신빙성이 있음이 입증되었다.

2. 열역학적 사이클법

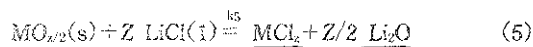
이 방법은 Flood등⁸⁾이 처음 소개한 이래 Kucera등⁹⁾은 CaO-CaCl₂용융염계에, 그리고 Saboungi등⁴⁾은 (K-Li)Cl계에 있어서 중금속 황화물들의 용해도적용 계산에 대하여 이미 각각 시도된 바 있다.

용융(K-Li)Cl공정염(공정조성, KCl 41wt%) 중 에서 미소 용해도를 갖는 금속화합물이나 황화물들에 대한 용해도적용은 exact thermodynamic cycle법을 사용하여 연역적으로 계산할 수 있다.

산화상태 Z의 금속화합물 MO_{Z/2}가 (K-Li)Cl의 공정염에 용해하는 경우 다음 4단계로 그 반응을 나누어 생각할 수 있다.



위의 식 (1)-(4)를 더하면 다음 식 (5)를 얻는다.



여기서 밑줄은 무한 희석을 의미하며 반응식 (5)에 대한 평형상수 K₅는 다음과 같이 표시된다.

$$-RT \ln K_5 = \Delta G_1^0 + Z/2 \Delta G_2^0 + \Delta G_3^0 + Z/2 \Delta G_4^0 \quad (6)$$

식 (6)에서 * 표시는 Raoultian 표준상태에서 Henrian 표준상태로의 변환시 수반되는 자유 에너지 변화를 의미한다. 그리고 각 첨자는 반응식 번호와 같다.

반응식들에 대한 평형상수와 용해도적용, K_{sp}은 열역학적으로 다음과 같은 관계를 갖는다.

$$-RT \ln K_1 = -RT \ln(K_1 \cdot K_2) = \Delta G_1^0 + Z/2 \Delta G_2^0 \quad (7)$$

$$K_{sp} = (X_{M^{Z+}})(X_{O_2^{2-}})^{Z/2} \quad (8)$$

식 (8)에서 X_i는 해당 이온의 몰분율을 의미하며 무한 희석에서 활동도와 같다. 따라서 열역학적 관계로 부터 식 (6)-(8)에 의하여 다음 관계식을 얻는다.

$$K_{sp} = \frac{K_1' \alpha_{LiCl}^2}{\gamma_{M^{Z+}}^0 \gamma_{O_2^{2-}}^{Z/2}} \quad (9)$$

식(9)에서 K'₁은 식(1)에 대한 생성물 및 반응물들의 생성 자유 에너지의 값들과 식(2)에 대한 상변태 자유에너지 값으로부터 계산된다. 상변태에 수반되는 자유 에너지의 변화값 ΔG_{2⁰→1}은 다음과 같이하여 계산할 수 있다.

$$\Delta G_{2^0 \rightarrow 1} = \Delta G_2^0 = \Delta H^0_m (T_m - T)/T_m \quad (10)$$

식(10)에서 T_m은 Li₂O의 융점(1834K)이며 ΔH⁰_m은 용해잠열이다. 한편 식(9)에서 γ_{M^{Z+}} 및 γ_{O₂²⁻}은 각 해당이온의 활동도 계수이며 다음과 같은 열역학적 관계로 부터 각각 계산할 수 있다.

$$M^{Z+} + Z e = M(s) \quad ; \Delta G_{11}^0 = -ZFE_{11}^0 \quad (11)$$

$$M(s) + Z/2 Cl_2(g) = MCl_{Z/2}(l) \quad ; \Delta G_{12}^0 = ZFE_{12}^0 \quad (12) \quad (\text{환원전위})$$

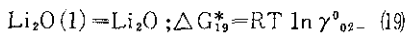
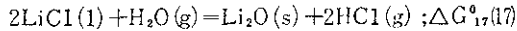
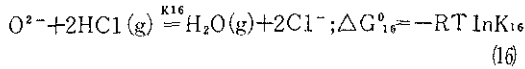
$$ZCl(l) = Z/2 Cl_2(g) + Z e \quad ; \Delta G_{13}^0 = 0 \quad (\text{표준전극}) \quad (13)$$

$$MCl_{Z/2}(l) = MCl_{Z/2} \quad ; \Delta G_{14}^0 = RT \ln \gamma_{M^{Z+}}^0 \quad (14)$$

식(11)-(14)로 부터 금속이온 M^{Z+}의 활동도 계수와 환원전위에 대한 다음 관계식을 얻는다.

$$\ln \gamma_{Mz+}^0 = ZF/RT (E_{11}^0 - E_{12}^0) \quad (15)$$

여기서 F, Faraday 상수 그리고 R, 기체상수이다. 같은 방법으로 γ_{Oz-}^0 은 다음과 같이하여 계산한다.



식(16)-(19)로 부터 γ_{Oz-}^0 는 다음의 관계를 갖는다.

$$\ln \gamma_{Oz-}^0 = \ln K_{16} - (\Delta G_{17}^0 + \Delta G_{18}^0) / RT + 2 \ln \alpha_{LiCl} \quad (20)$$

따라서 식 (9),(15) 및 (20)으로 부터 (K-Li)Cl용융염에 대한 금속 산화물의 용해도적을 이론적으로 계산할 수 있다.

3. 용해도적의 계산

용융(K-Li)Cl공정염 중에서 실험적으로 측정된 금속 산화물의 용해도적 값들중 잘 알려진 것은 Al_2O_3 , ThO_2 및 UO_2 등이다. 따라서 앞에서 제시한 exact thermodynamic cycle법을 사용하여 열역학적으로 이들의 용해도적을 470°C에서 계산한다. 다음 표 1은 JANAF¹⁰⁾ 및 Barin¹¹⁾ 테이블에서 얻은 생성 자유 에너지의 값들이다. 이 값들은 최소 자승법에 의하여 743 K(470°C)로 보간한 것이다.

식(1)에 있어서 반응물 LiCl은 온도 743 K에서 고상이므로(융점 883 K), KCl과의 공정조성에서 액상으로 간주하였을 때 생성 에너지값의 보정이 필요하다. 융점 883 K에서 LiCl의 용해잠열은 4760 cal/mole 이므로¹¹⁾식(10)을 사용하여 743 K까지의 자유 에너지 변화량을 계산하면 772.8 cal/mole이 된다. 따라서 $\Delta G_{LiCl(l)}^0 \approx 82.587$ Kcal/mole 이 된다. 한편 Li_2O 의 경우 용해 잠열은 14,000 Kcal/mole 이며¹¹⁾ 융점은 1843 K이므로 위와 같은 방법으로 계산하면 자유 에너지의 변화량은 8.356 Kcal/mole 이 된다.

표준전극 $Cl_2(1atm)/Cl^{-}$ 에 대한 Al^{3+}/Al , Th^{4+}/Th 및 U^{4+}/U 단극전위는 각각 -2.084 V (743K),

Table 1 : Free energy of formation at 743K (470°C).

Chemicals	ΔG_f^0 (kcal/mole)*	Chemicals	ΔG_f^0 (kcal/mole)*
$Al_2O_3(s)$	-342.990	$UCl_4(1)$	-190.855
$AlCl_3(1)$	-129.471	a) $LiCl(s)$	-83.360
$ThO_2(s)$	-257.990	$Li_2O(s)$	-119.343
$ThCl_4(1)$	-229.083	a) $HCl(g)$	-23.588
$UO_2(s)$	-227.117	$H_2O(g)$	49.093

* All free energy values from JANAF¹⁰⁾ and Barin tables were interpolated by the least square method at 743K.

-2.55V(723K), -2.31V(723 K)의 값을³⁾ 갖는다. 한편 식(16)에 대한 평형상수 K_{16} 은 Picard등⁷⁾에 의하여 온도의 함수로 측정되었으며 다음의 관계를 갖는다.

$$\ln K_{16} = -3.48 + 9.98 \times 10^3 / T \quad (21)$$

식(21)은 mole/kg, atm, K 단위이므로 743K에서 몰분율의 단위로 변환시키면 $\ln K = 12.843$ 이 된다. 그리고 용융 (K-Li)Cl공정염 중에서 LiCl의 활동도는 2원계 상태로 구할 수 있으며 Lumsden¹²⁾에 따르면 743 K에서 몰분율의 단위로 0.371의 값을 갖는다.

표 1의 생성 자유 에너지의 값들과 위에서 계산한 결과들을 사용하여 식(7)에 의하여 K' , 식(15)에 의하여 γ_{Mz+}^0 , 그리고 식(20)에 의하여 γ_{Oz-}^0 의 값들을 각 금속 산화물에 대하여 계산하고 식(9)에 의하여 용해도적, K_{sp} 의 값을 구한다. 그 결과들을 종합하면 다음 표 2와 같다.

식(8)에서 Al_2O_3 의 경우 $Z=3$ 이므로 실제의 용해도적 값은 $(K_{sp})^2 = (X_{Al^{3+}})^2 (X_{O^{2-}})^3$ 이 되며, ThO_2 나 UO_2 의 경우에는 $Z=4$ 이므로 $K_{sp} = (X_{M^{z+}})(X_{O^{2-}})^2$ 로 표시된다. 또한 (K-Li)Cl 공정계에서 몰분율(X), mole/liter(M), 및 mole/kg(m) 농도간의 관계는 $X = 0.0337 M$ 와 $m = 0.607M$ 가 되며¹³⁾ 이들 변환계수를 사용하여 K_{sp} 의 값들을 계산하였다.

4. 검 토

앞의 표 2에서 볼 수 있는 바와 같이 743 K에서 Al_2O_3 , ThO_2 및 UO_2 은 (K-Li)Cl 공정염 중에서 평형상수 K_1 의 값들로 보아 거의 용해하지 않음을 알 수 있다. 이 용매 중에서 금속 이온들의 활동도 계수는 산소 이온의 활동도 계수에 비하여 큰 값들을 가지

Table 2: Thermodynamic values calculated at 743K.

Thermodynamic Values	Oxide System		
	Al ₂ O ₃	ThO ₂	UO ₂
K1	5.479×10^{-24}	4.259×10^{-27}	2.927×10^{-29}
K'1	1.112×10^{-37}	5.175×10^{-42}	3.557×10^{-44}
E _{1/2} ⁰ (volt)	1.881	2.497	2.080
γ_{Mz+}^0	7.405×10^{-5}	3.649×10^{-2}	5.754×10^{-7}
$\gamma_{O_2}^0$	3.759×10^{-12}	3.759×10^{-12}	3.759×10^{-12}
K _{sp} (mole/l, atm, K)	2.508×10^{-27}	4.970×10^{-15}	2.166×10^{-12}

고 있다. 산소이온의 활동도 계수가 3.759×10^{-12} 의 적은 값을 갖는 이유는 알카리토금속 이온들과 산소 이온들간에 친화력이 큰 결과로 해석된다.

Picard등²⁷⁾이(K-Li)Cl 공정계에 대하여 743K에서 실험적으로 측정된 Al₂O₃의 용해도적은 4.83×10^{-27} (mole/l 단위로 환산)로 본 계산 결과인 2.508×10^{-15} 과 잘 일치하고 있다. 또한 ThO₂의 경우에도 Martionot등³³⁾이 측정된 1.58×10^{-27} 와 거의 잘 일치하고 있음을 본다. 단지 UO₂의 경우에는 Martionot등의 실험 결과는 같은 온도에서 3.35×10^{-16} 에 비하여 계산 결과는 2.166×10^{-12} 로 크게 벗어나고 있다. 이와 같은 사실은 UO₃의 경우 실험값이 723 K에서 5.37×10^{-6} 임을 볼때 U⁴⁺와 U⁶⁺이온들의 산화상태가 실험적으로 고정되지 못하였기 때문에 발생한 실험오차로 간주된다.

본 exact thermodynamic cycle법에 있어서 열역학적 값들에서 오는 오차 이외에 $\Delta G^0 > 1$ 의 계산에 수반되는 오차도 포함되게 된다. 물론 이 계산에 있어서는 C_p 값이 고체나 액체에 무관하게 동일하며 ΔH_m 역시 온도에 무관하다는 가정하에서 가능하다. 또한 이 계산에 있어서 직접적으로 가장 많은 영향을 미치는 인자는 전극전위로 전극전위의 오차가 ± 0.1volt 발생하였을때 γ_{Mz+}^0 값에 미치는 효과는 약 $1 \times 10^{+2}$ 이며 따라서 K_{sp}값에도 같은 비율로 영향을 미치게 된다. 본 계산에서 사용한 단전극전위 E_{1/2}⁰은 Al₂O₃의 경우를 제외하고는 723 K의 값을 사용하였기 때문에 여기서 오는 오차도 감수 하여야 한다.

열역학적 사이클에 의한 용해도적의 계산은 측정하기 어렵거나 측정되어 있지않는 금속 산화물이나 황화물들의 용해도적의 값을 구하거나 추정하는데 대단히 유용하다. 그러나 미소한 열역학적 값의 오차라도 계산 결과를 크게 벗어나게 하기 때문에 결과의 신빙성을 얻기 위해서는 정확한 값들의 채택이

관건이 된다.

5. 결 론

용융(K-Li)Cl공정염에 미량으로 용해하는 금속 산화물 들의 용해도적을 계산하기 위한 exact thermodynamic cycle법이 제시 되었으며, Al₂O₃, ThO₂ 및 UO₂ 산화물들에 대한 용해도적을 각각 계산하여 이의 타당성을 조사하였다.

금속 화합물 Al₂O₃, ThO₂ 및 UO₂의 용해도적은 mole/l, atm, K 단위로 743 K에서 각각 2.508×10^{-27} 및 2.166×10^{-12} 이었으며 UO₂의 경우를 제외하고는 실험적 오차의 범위에서 잘 일치하고 있다. UO₂의 계산결과는 실험결과와 약 10⁴ 배로 크게 벗어나지만 이것은 U⁴⁺와 U⁶⁺ 이온들의 산화, 환원에 기인하는 실험오차로 간주된다.

열역학적 사이클법에 의한 용해도적의 계산은 용융염중에서 측정하기 어렵거나 미측정 금속 산화물 또는 황화물들의 용해도적 값을 계산하거나 추정하는 데 대단히 유용하다. 단지 열역학적 값 특히 단극전위의 값에 민감하기 때문에 신빙성 있는 열역학적 값의 사용만이 계산 결과의 정확성을 기할 수 있다.

후 기

본 연구는 문교부 신소재 분야 학술 연구조성비에 의하여 이루어졌으며, 이를 가능하게 한 재정적 지원에 감사한다.

참 고 문 헌

1. B. L. Tremillon ; Molten Salt Chemistry, G. M. Mamantov & R. Marassi (Eds.), D. Reidel Pub. Co., Boston (1986) 279
2. B. L. Tremillon and G. S. Picard ; ibid 279
3. L. Martinot and J. Fuger ; J. of the Less-Common Metals, 120 (1986) 255
4. M. L. Saboungi ; J. J. Marr and M. Blander ; Met. Trans., 10B (1979) 477
5. F. Seon, G. Picard and B. Tremillon ; J. Electroanal. Chem., 138 (1982) 315
6. R. N. Seefurth ; J. Electrochem. Soc., 135, #4 (1988) 796

7. G. Picard, F. Seon and B. Tremillon ; J. Electroanal. Chem., 102 (1979) 65
8. H. Flood, T. Førland and K. Grjotheim ; Z. Anorg. Chem., 276 (1954) 289
9. G. H. Kucera and M. L. Saboungi ; Met. Trans., 7B (1976) 213
10. D. R. Stull, et al. ; JANAF Thermochemical Tables, 2nd Ed., NSRDS-NBS-37, 1971 and the 1974, 1975 Supplements
11. I. Barin ; Thermochemical Data of Pure Substances, VCH Verlagsgesellschaft, FRG. (1989)
12. J. Lumsden ; Thermodynamics of Molten Salt Mixtures, Academic Press, London (1966) 47
13. H. A. Laitinen and C. H. Liu ; J. Am. Chem. Soc., 80, #5 (1958) 1015