

금속 할로겐 혼합물을 함유한 불화물/염화물 용융염 계에서 전해석출 거동 연구

A Basic Study on Electrodeposition of Metal Halogen Mixture in Fluoride/Chloride Molten Salts

심준보, 강영호, 황성찬, 우문식, 유재형
한국원자력연구소

대전광역시 유성구 덕진동 150

요 약

KCl-LiCl 및 LiF-NaF-KF (FLINAK)와 같은 두 종류의 용융염 내에서 금속 우라늄과 희토류 원소 (Y, Gd, Nd 및 Ce)가 포함된 혼합물의 전해석출 거동에 대하여 각각 500°C 및 600°C의 온도에서 조사하였다. 음극 석출물의 주성분은 우라늄이었으며, 희토류 금속에 대한 우라늄의 분리계수는 염화물과 불화물 용융염 사이에 큰 차이가 없었다. 전해 석출물에서 희토류 원소의 함량은 희토류 할로겐화물의 분해전압인 -1.9 V 보다 더 큰 환원전위 ($<-1.9V$)에서 급격히 증가되었으며, 전해석출에 대한 전류효율은 전위범위, -1.0 ~ -1.9 V에서 인가전압에 반비례하였다.

Abstract

The electrodeposition experiments of metal mixture composed of U, Y, Gd, Nd and Ce were carried out in the KCl-LiCl and LiF-NaF-KF (FLINAK) eutectic melts at 500°C and 600°C, respectively. Uranium was major component in the cathode deposits, and the separation factors of uranium with respect to the rare earths(REs) are nearly same in both electrolytes. REs contents in the cathode deposits increased sharply below -1.9 V which is the decomposition voltage of the halogen compounds of REs. The current efficiency for electrodeposition of metals was inversely in proportion to the applied voltage in the range of -1.0 V to -1.9 V (vs. S.S. 304 or Ni).

1. 서론

원자력 분야에서 용융염을 이용하는 건식 전해정련 공정은 사용후 핵연료 등의 고준

위 방사성폐기물로부터 금속 우라늄과 핵분열생성물인 희토류, 알칼리, 알칼리토류 등의 금속을 분리하는데 활용된다. 건식 전해정련 방법은 방사성폐기물의 발생량이 종래의 습식법에 비해 적게 발생하는 장점이 있을 뿐 아니라 장치가 비교적 간단하기 때문에 경제성이 높은 것으로 평가되고 있다[1,2].

고온의 용융염을 사용하는 전해정련은 다음과 같은 과정으로 일어난다. 즉, i) 금속 우라늄이 희토류, 알칼리, 알칼리토류 금속과 동시에 양극 산화반응에 의해 용융염 속으로 용해, ii) 할로겐화물의 생성자유에너지값 차이에 의해 우라늄은 음극에서 선택적으로 회수, iii) 타 금속은 대부분 용융염 상에 잔류하여 분리되거나 일부분은 음극에 우라늄과 같이 전해 석출된다. 이 과정에서 철 등 일부 금속은 산화반응이 일어나지 않아 금속 형태로 제거하기 쉽고, Cs, Sr, Ba 등의 알칼리 및 알칼리토류 원소들은 산화반응에 의해 용해되지만 음극에서 석출반응이 일어나지 않고 용융염 상에 존재하기 때문에 분리가 가능하다.

용융염 전해정련 공정에서 전해질로 사용되는 물질에 요구되는 성질은 전도성이 양호하고 금속 원료물질이 용해하여 생성된 반응물의 분해전압이 용융염 전해질의 분해전압보다 낮아야 할 뿐만 아니라 전해반응에 의하여 석출된 금속물질과 반응하지 않아야 한다.

금속의 전해정련에서 전해질로 이용되는 용융염은 불화물[3~5]과 염화물[6,7]의 공용 혼합물로 크게 나눌 수 있다. 불화물 용융염은 염화물 용융염에 비해 증기압이 낮아서 운전이 유리한 측면이 있지만 고온에서 운전해야 하는 단점이 있고, 염화물 용융염은 분해전압이 염화물중 가장 높아 안정한 면이 있다. 그러나 현재까지 지르코늄 금속의 전해정련에 대한 비교 연구는 수행된 경우가 있지만[8,9], 우라늄과 희토류의 분리 특성에 관하여 직접 비교한 예는 없다. 따라서 용융염 내 우라늄과 여러 가지 불순물들로 구성된 혼합물로부터 우라늄을 효율적으로 분리할 수 있는 방법인 건식 전해정련 기술을 개발하기 위한 선행 기초연구로서 두 종류의 용융염에 대한 비교실험이 필요하다.

본 연구에서는 금속 우라늄과 몇 종류의 희토류 원소를 양극에 넣어 용해시킨 후, 인가전압을 변화시키면서 얻은 전해 석출물을 분석하여 우라늄과 타 금속과의 분리계수, 전류효율 및 석출속도를 측정하여 두 종류의 용융염에 대한 분리특성을 파악하고자 하였다.

2. 실험장치 및 방법

본 연구에 사용된 전해실험 장치는 Figure 1에 나타난 바와 같다. 장치의 외부는 스테인레스강 (S.S. 304)으로 제작하였으며 전해조 용기의 상부 뚜껑에 전극류 (양극, 음극 및 참조전극), 교반기를 도입하는 체결부 및 용융염 시료의 채취구멍을 swagelok 제품을 사용하여 준비하였다. 실험 중에 전기의 누전을 방지하기 위하여 swagelok 체결부와 전극류 사이에 알루미늄 튜브를 고정시켰다. 도가니는 용융염을 용융상태에서 약 500 g정

도 취급할 수 있는 크기로 제작하였다.

장치는 불활성 분위기에서 가동하기 위하여 공기 및 수분이 약 10 ppm으로 유지되는 glove-box 내에 넣어 조립하였다. 전해실험 중에는 교반기로 용융염을 혼합하였고, 반응기 내부를 고순도의 아르곤가스가 연속적으로 흐르게 하였다.

양극은 구멍이 뚫린 바구니(basket) 형태로 만들어 대상금속을 넣어 구성하였으며 음극은 6 mm봉을 사용하였는데, 음극의 하부에는 전해석출된 금속이 음극에서 탈락되는 것을 방지하기 위하여 알루미늄 접시 (catch dish)를 장착하였다. 양극, 음극 및 참조전극의 재료는 염화물에 대한 실험일 경우에는 스테인레스강, 불화물 염인 경우는 니켈을 사용하였다.

시약은 99.9% 이상의 순도를 가진 Aldrich사의 제품을 사용하였으며, 전해실험용 potentiostat는 Ecohemie사의 모델 Autolab. 30이었다. 염화물 공융염은 KCl-LiCl (41.8-58.2mol%, 공융온도: 355℃)을, 불화물 공융염은 LiF-NaF-KF (FLINAK, 46.5-11.5-42 mol%, 공융온도: 454℃) 이었으며, 전해실험 중에 각각 500, 600℃가 유지되게 하였고, 약 75 rpm으로 교반시켰다. 전해실험 중 용융염 내 금속이온의 농도는 7~10 wt%로 유지시켰고, 양극에는 금속우라늄 1g, Gd 0.5g, Nd 0.5g, Y 0.5g 및 Ce 0.5g을 넣고 산화시켰다. 염화제로는 CdCl₂를, 불화제로는 UF₄를 용탕에 첨가하여 금속을 산화시켰다.

전해실험은 인가전압을 -1.0~-1.9 V 범위 내에서 변화시켜 정전압 전해를 수행하고 이 때 얻은 전해 석출물의 조성을 분석하여 두 종류의 용융염에 대한 전해석출 거동을 살펴보았다. 전해석출물 및 용융염 내 금속들의 농도분석에는 플라즈마 방출분광법 (ICP-AES)을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

할로젠 이온은 양극에서 다음과 같은 과정으로 금속을 산화시키며, 용탕에 존재하는 할로젠화물 금속은 음극에서 환원되어 전해 석출된다. 즉, 양극에서는



또는



의 산화반응이 일어나고, 음극에서는



또는



의 환원 반응을 거쳐 전해 석출된다.

두 전해질에서의 cyclic voltammogram을 측정한 전형적인 결과는 Figure 2 및 Figure 3과 같이 나타났다. 우라늄 할로젠 화합물의 분해전압은 -1.4 V보다 약간 높게 나타났고 희토류 할로젠 화합물의 분해전압은 약 -1.9 V로 나타났는데, 두 전해질 사이에 큰 차이는 없었다.

3.1. 인가전압 및 전류밀도 변화에 따른 전류효율

음극에서 금속이온의 전해석출에 대한 전류효율은 다음 식에 의해 계산하였다.

$$\begin{aligned} \text{Current Efficiency}(\%) &= \frac{\text{목적한 전기화학반응에 이용된 전기량}}{\text{총 전류량}} \times 100 \\ &= \frac{\text{실제의 석출량(도금량)}}{\text{이론 석출량}} \times 100 \end{aligned} \quad (5)$$

인가전압 변화에 따라 전류효율은 Figure 4와 같이 인가전압이 낮은 경우에는 전류효율이 90~100 %에 달했다가 전압이 증가할수록 전류효율이 거의 정비례하여 감소하였고 염화물 염의 경우가 약간 더 높았다. 인가전압 증가에 따른 전류효율 감소는 전압증가에 따라 전류가 증가되어 석출되는 알갱이가 작아지므로[10], 알갱이 틈새에 염이 많이 끼어 전해석출물의 탈락이 쉽기 때문인 것으로 판단된다[11]. 또한 염화물 염보다 불화물 염의 경우에 전류효율이 낮은 까닭은 불화물 염에서는 다음 식과 같이 두 단계로 환원반응이 일어나며,



또한 생성자유에너지가 약 95 Kcal/g-atom of halogen (at 725°C)으로 염화물의 53 Kcal/g-atom of halogen (at 725°C)보다 높기 때문에 전류의 소모가 많아지는 것으로 생각할 수 있고[12], 또는 공용 혼합물 (LiF-NaF-KF)에 UF₄라는 제 4의 물질이 첨가되어 공용 온도를 높이게 되므로 용탕의 점도가 증가된 것도 원인이 될 수 있다[8].

Figure 5는 전류밀도 변화에 따른 전류효율인데 전류밀도가 증가할수록 전류효율은 감소하였다. 이는 일반적으로 인가전압이 증가함에 따라 전류도 증가하므로 이로 인해 전해 석출물이 탈락됨에 기인하는 것으로 판단된다.

3.2. 인가전압 변화에 따른 전해 석출속도의 변화

Figure 6은 인가전압을 변화시켰을 때 -1.5 V에서 단위 시간당 전착량이 최대가 됨을 나타내고 있다. -1.0 V에서 낮은 전착량을 보인 것은 환원반응을 일으키기 위한 인가전압이 분해전압 이하로 충분한 전해석출이 일어나지 않았기 때문이며, -1.5 V이상의 인가전압에서 전압의 증가에 따라 전착속도가 적어지는 이유는 앞(3.1항)에서 설명한 바와 같이 전압과 전해석출물의 형태에 기인하는 것으로 생각된다. 그리고 전체적으로 불화물의 전착속도가 염화물의 경우보다 큰 것은 염화물 전해질보다 불화물의 경우에 실험온도가 약 100°C 더 높기 때문일 것으로 생각된다.

3.3. 인가전압 변화에 따른 분리계수 측정

용융염에서 어떤 특정물질의 타 금속과의 분리계수는 Y. Sakamura 등[13, 14]이 정의한 바와 같이 아래의 식으로 계산할 수 있다.

$$SF_{M1 \text{ vs. } M2} = \frac{X_{M1 \text{ in Deposit}} / X_{M1 \text{ in Salt}}}{X_{M2 \text{ in Deposit}} / X_{M2 \text{ in Salt}}} \quad (7)$$

여기서 $X_{M \text{ in deposit}}$ 와 $X_{M \text{ in salt}}$ 는 각각 음극의 전해 석출물과 용융염에서 고려하는 금속의 몰분율이다. 우라늄에 대한 각 희토류 금속의 염화물 염, 불화물 염에서의 분리계수는 각각 Figure 7 및 8에 나타난 바와 같다. 계산 결과 염화우라늄과 불화우라늄의 분해전압인 -1.4 V보다 약간 높은 -1.5 V에서 제일 큰 분리계수를 나타내었다.

-1.5 V 이상 인가전압에서의 분리계수가 -1.5 V 이하 전압에서의 분리계수 보다 큰 경향을 나타냈는데, 이것은 환원전위가 낮기 때문에 희토류 금속의 산화/환원율이 낮아 용융염 중 희토류의 농도가 희박하므로 전해 석출되는 희토류의 양이 적기 때문이다. 한편 할로젠화 희토류의 환원반응이 시작되는 -1.9 V에서는 분리계수가 급격히 감소하는 경향을 보였다.

Figure 9는 전압변화에 대한 전해석출물 중 희토류의 함량을 나타낸 것인데, -1.5 V까지는 거의 일정한 농도로 유지되다가 -1.7 V 이하에서는 급격히 증가하는 것으로 나타났다. 이와 같은 현상은 희토류 할로젠화물의 분해전압이 -1.8 V 이상인 것을 고려할 때 예상하였던 결과이다.

4. 결 론

전해석출 전류효율은 인가전압 및 음극 전류밀도의 증가에 따라 거의 선형적으로 반비례하여 감소하는 경향을 나타내었다. 전해 석출속도는 우라늄 할로겐화물의 분해전압보다 약간 높은 -1.5 V 부근에서 가장 크게 나타났으며, 또한 우라늄과 타 금속과의 분리계수도 가장 높았다. 본 실험에서 염화물과 불화물 용융염의 분리계수 차이는 거의 구분하기 어려웠으며, 희토류 금속의 할로겐화물이 환원되기 시작하는 -1.9 V에서는 분리계수가 급격히 저하되었고, 전해 석출물 및 용탕 내에서 희토류의 함량이 크게 증가하였다.

참고문헌

1. L. Burris, R. K. Steunenberg, and W. E. Miller, CONF-861146-14 (1986).
2. L. S. Chow, J. K. Basco, J. P. Ackerman, and T. R. Johnson, *Global '93*, 1080 (1993).
3. K. H. Stern and D. R. Rolison, *J. Electrochem. Soc.* **137**, 178 (1990).
4. T. Yoko and R. A. Bailey, *J. Electrochem. Soc.*, **131**, 2590 (1984).
5. D. Elwell and G. M. Rao, *Electrochimica Acta*, **27**, 673 (1982).
6. M. Matsumiya, R. Takagi, and R. Fujita, *J. Nucl. Sci. & Tech.*, **34**, 310 (1997).
7. T. Koyama et al., *J. Nucl. Mater.*, **247**, 227 (1997).
8. G. W. Mellors, *J. Electrochem. Soc.*, **113**, 60(1966).
9. G. J. Kiprouros and S. N. Flengas, *J. Electrochem. Soc.*, **132**, 1087(1985).
10. 양영석 등, *공업화학*, **10**, 1119 (1999).
11. 남종우역, *현대의 전기화학*, 131, 청문각 (1995).
12. Reavis J. G., LA-10340 (1985).
13. Y. Sakamura et al., *J. Alloys and Compds*, **271-273**, 592 (1998).
14. Y. Sakamura et al., *J. Nucl. Sci. and Tech.*, **35**, 49 (1998).

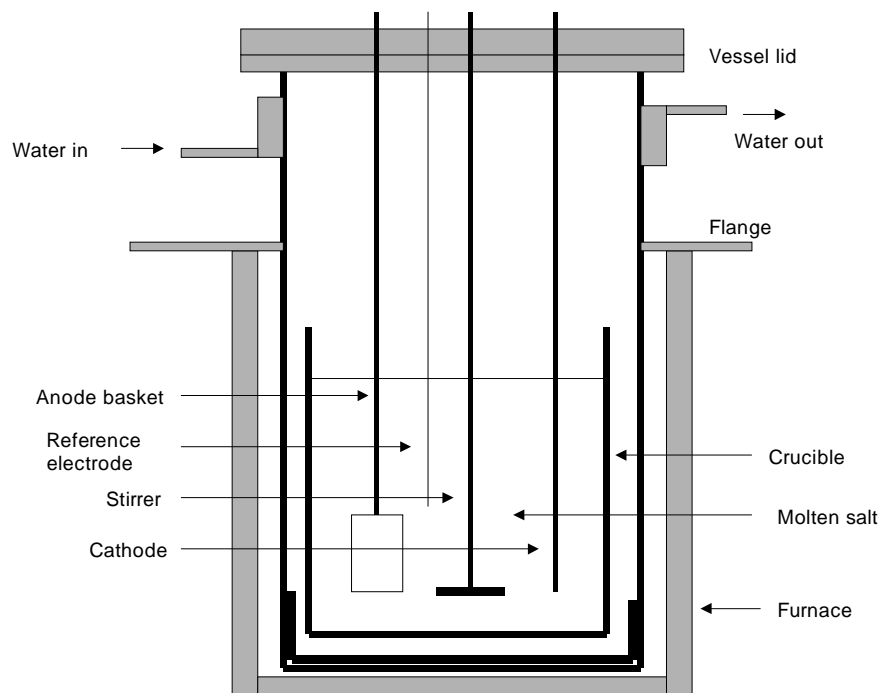


Figure 1. Experimental apparatus for molten salt electrodeposition.

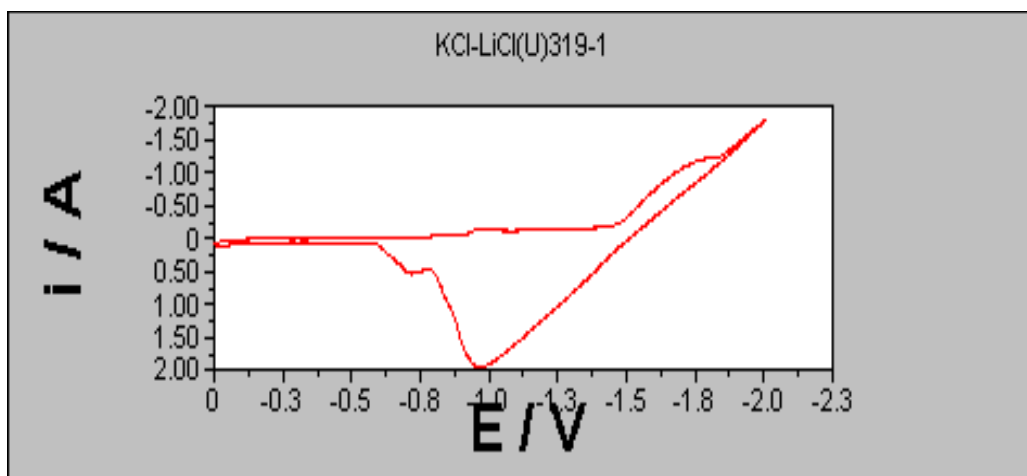


Figure 2. Typical cyclic voltammogram (Chloride salt).

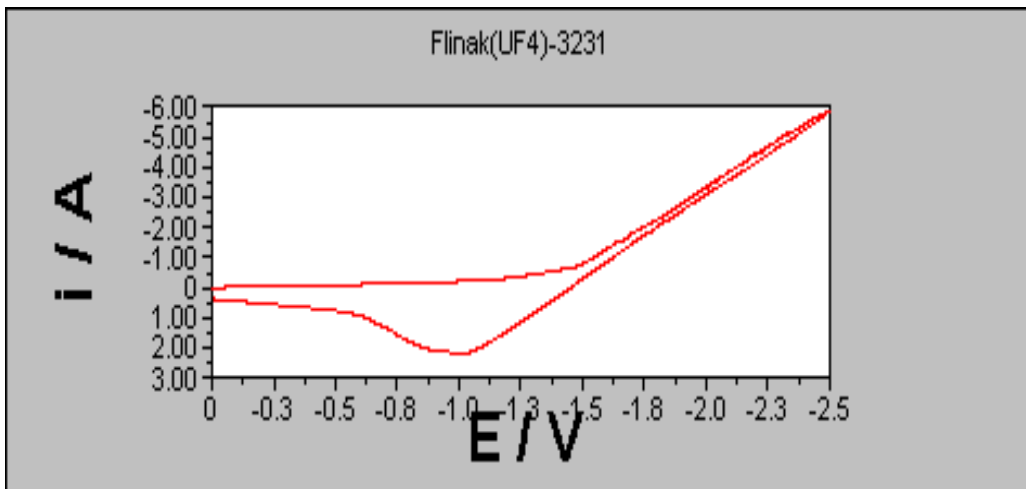


Figure 3. Typical cyclic voltammogram (Fluoride salt).

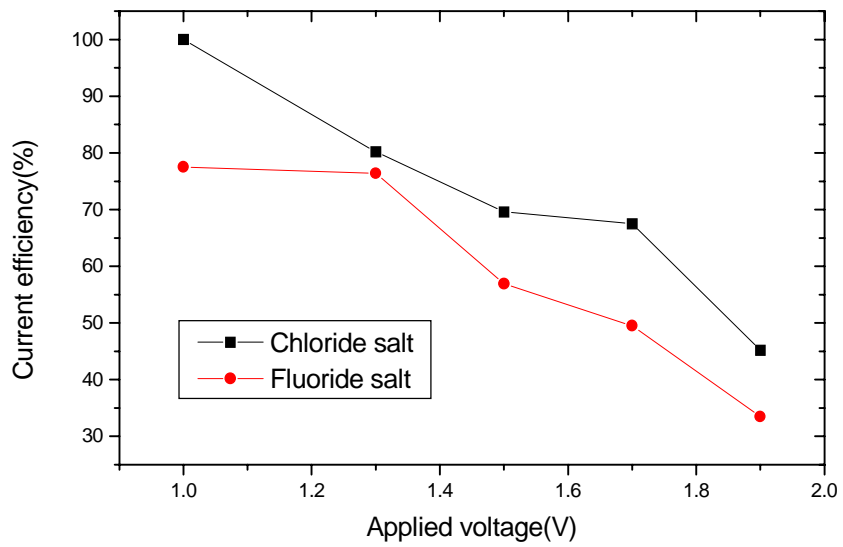


Figure 4. Effect of applied voltage on current efficiency.

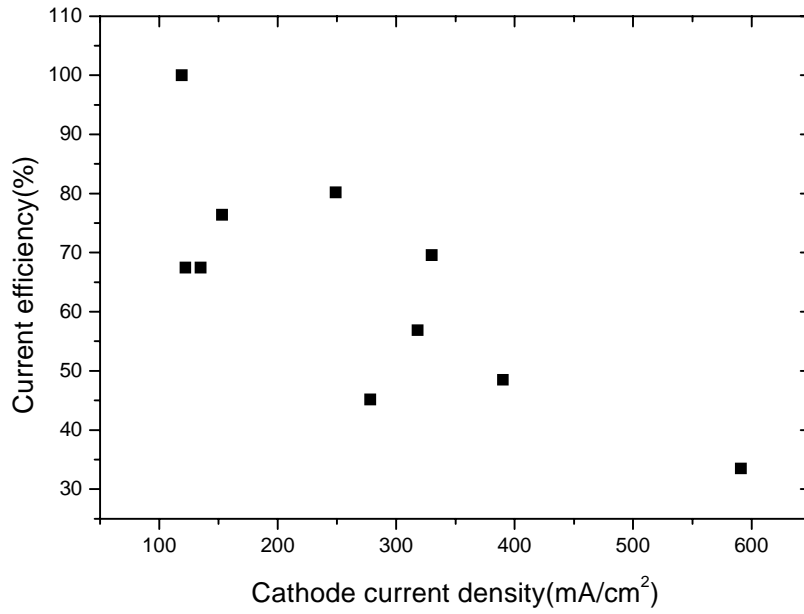


Figure 5. Effect of current density on current efficiency.

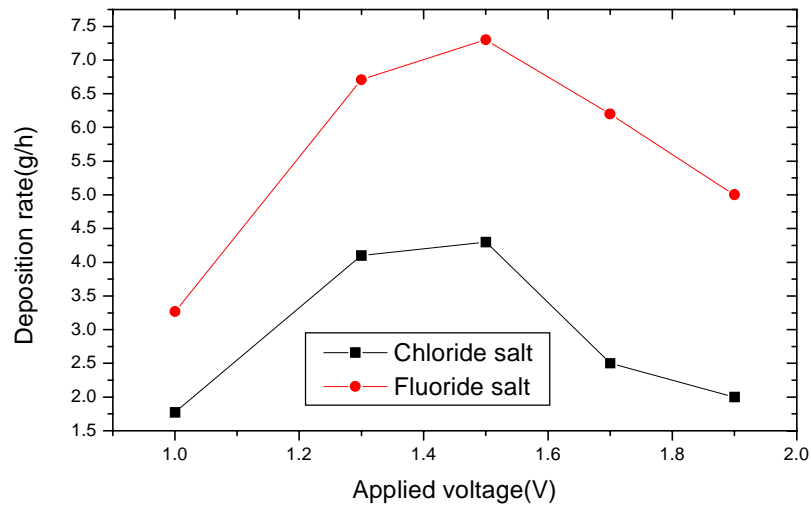


Figure 6. Effect of applied voltage on deposition rate.

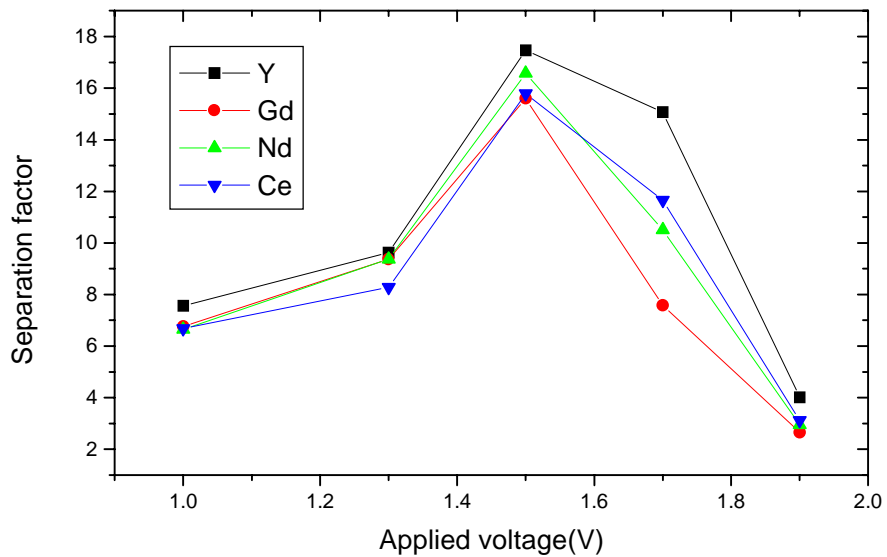


Figure 7. Separation factor of rare earths for uranium (Chloride salt).

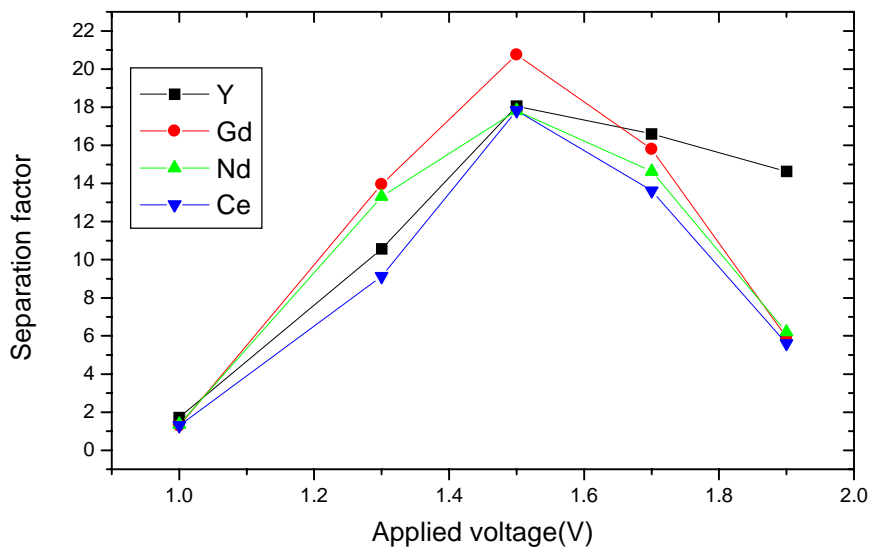


Figure 8. Separation factor of rare earths for uranium (Fluoride salt).

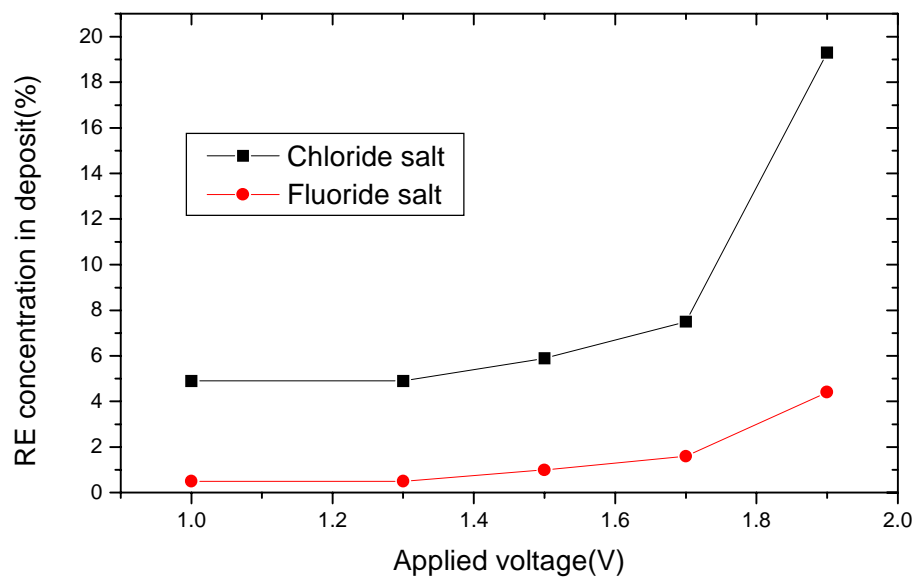


Figure 9. Effect of applied voltage on the content of REs in the deposits.