2003 추계학술발표회 논문집 한국원자력학회

리튬환원공정에서 생성되는 산화리튬과 희토류원소의 반응(2)

Reactions of Rare Earth Elements with Lithium Oxide Produced in Lithium Reduction Process(2)

오승철, 강대승, 김상수, 도재범, 박성원 한국원자력연구소 대전광역시 유성구 덕진동 150

요약

산화물 핵연료의 리튬환원공정에서 생성되는 Li₂O와 몇 가지 희토류원소 산화물(RE₂O₃)의 화학적 반응을 밝힌 데 이어, 나머지 희토류원소 산화물의 화학적 반응을 밝혔다. 스칸듐, 프라세오디뮴, 사마륨, 유러퓸 및 루테튬의 산화물은 각각 어떤 Li₂O의 임계농도 이상에서 Li₂O와 반응하여 복합산화물(LiREO₂)을 형성하고, 이들 산화물이 복합산화물을 형성하는 각 각의 Li₂O 임계농도는 0.1 wt %, 5.3 wt %, 3.0 wt %, 3.9 wt % 및 0.3 wt %로 나타났으 며, 란타늄 산화물은 Li₂O와 반응하지 않는 것으로 나타났다. 실험에서 얻은 이들 희토류원 소의 복합산화물의 LiCl 용융염에 대한 용해도는 매우 작았다.

Abstract

We had clarified the reactions of a few rare earth $oxides(RE_2O_3)$ with lithium oxide produced in lithium reduction process of oxide fuels and after then clarified the reactions of the other rare earth oxides. Oxides of scandium, praseodymium, samarium, europium and lutetium reacted with lithium oxide in the higher concentration than the respective certain critical concentration of lithium oxide and formed complex oxides(LiREO₂). The critical lithium oxide concentrations for the formation of complex oxides of scandium, praseodymium, samarium, europium and lutetium oxide were respectively 0.1 wt %, 5.3 wt %, 3.0 wt %, 3.9 wt % and 0.3 wt %. Lanthanum oxide did not react with lithium oxide. These complex oxides obtained from experiments have limited solubility in lithium chloride at 650 $^{\circ}$ C.

1. 서론

리튬환원공정은 650 ℃의 LiCl 용융염 중에서 다음과 같은 반응식에 의해 Li 금속을 사용 하여 사용후 산화물핵연료를 금속으로 환원하는 공정으로 이 때 생성되는 Li₂O는 용융염에 용해되고 생성된 금속은 염과 분리된다. $M_xO_y + 2yLi \rightarrow xM + yLi_2O$ (M = U, TRU, NM)

리튬환원공정에서는 위 반응식에서와 같이 우라늄, 초우라늄원소 및 귀금속원소들의 산화 물은 금속으로 환원되고, 대표적인 고방열 핵종인 Cs, Sr 등의 알칼리 및 알칼리토류 원소 는 염화물 형태로, I, Te 등은 리튬과 반응하여 LiI, Li₂Te 등과 같은 화합물을 형성함으로 써 LiCl 용융염 중에 용해된다. LiCl 용융염 중에서 Li₂O 농도를 허용치로 유지하기 위하여 Li₂O를 전기분해하여 Li은 회수하고 처리된 염은 리튬환원공정에 재 사용한다. 한편 LiCl 용융염 중의 핵분열생성물의 농도가 어느 수준에 도달하면 새로운 염으로 교체하고 사용한 염은 유리 및 제올라이트와 혼합하여 세라믹 형태로 만들어 폐기한다.

산화물 사용후핵연료 중의 희토류원소 산화물은 생성 자유에너지(△G)가 산화리튬의 생성 자유에너지에 비하여 작기 때문에 환원되지 않는 것으로 알려져 있다¹⁾. 이에 대하여 미국 알곤국립연구소와²⁾ 일본 전력중앙연구소에서는³⁾ 희토류원소 산화물(RE₂O₃)은 Li₂O와 다음 과 같이 반응하여 복합산화물을 형성하고 일부가 염에 용해되는 것으로 보고하고 있다.

 $RE_2O_3 + Li_2O = 2LiREO_2$

용해되지 않는 희토류원소의 복합산화물은 리튬환원공정에서 생성되는 금속제품속으로 혼 입될 수 있고, 이 때 혼입된 산화물은 금속제품을 장기 저장할 때에 건전성에 영향을 미칠 수 있으며, 산소를 함유하는 화합물이 전해정제 공정으로 유입되면 염화우라늄이 산화우라 늄으로 다시 산화되어 침전될 것으로 예상된다. 이러한 경우에는 산화우라늄을 다시 환원공 정으로 보내야 하기 때문에 리튬환원공정에서 희토류 원소가 가지는 화학적 형태와 물성 자 료가 매우 중요하다.

지금까지 Li₂O 농도에 따른 Li₂O와 희토류원소 산화물의 반응이나 반응속도 등이 알려진 바 없어 본 연구에서는 리튬환원공정에서 Li₂O 농도에 따른 몇 가지 희토류원소 산화물과 Li₂O의 반응을 조사 보고한 바 있고⁴⁾, 이어서 나머지 희토류원소 산화물의 반응을 조사하였 다.

2. 실험

LiCl의 융점은 610 °C이며 이 온도에서 리튬의 비중은 0.47, LiCl의 비중은 1.48⁵⁾로 알려져 있다. 650 °C의 용융 LiCl 중에서 Li₂O의 용해도는 미국 알곤 국립연구소에서는 8.7 wt %⁶⁾, 일본 전력중앙연구소에서는 8.8 wt %⁷⁾로 보고하고 있으며, Li는 용융 LiCl에 소량 용 해하여 650 °C에서 용해도는 0.082 wt %⁸⁾로 알려져 있다.

LiCl은 조해성이 매우 크며 Li₂O는 공기 중의 수분과 반응하여 LiOH를 형성하기 때문에 고순도 알곤 글로브박스 중에서 실험을 수행하였다. 글로브박스 중의 분위기는 산소 10 ppm 이하, 수분 20 ppm 이하로 유지되었다. 반응용기는 용량 75 mL의 니켈 도가니를 사용 하였으며, 교반봉 역시 니켈 재질을 사용하였다. 실험에 사용한 시약은 표 1과 같다. 희토류 원소의 산화물과 Li₂O의 반응실험은 LiCl 40 g과 Li₂O 1.25 - 3.5 g(3 - 8 wt %)을 도가니 에 넣고 650 ℃로 온도를 올린 다음 3 시간 교반 후에 Li₂O 농도를 측정하기 위하여 염의 샘플을 채취하고 이어서 희토류원소 산화물을 가하고 교반하면서 반응시켰다. 교반 속도는 180 rpm으로 하였다. 650 ℃에서 1 시간 이후에는 Li₂O 농도가 정상상태에 도달하는 것을 실험으로 확인하였으나 실제 반응실험에서는 3시간 후에 측정한 Li₂O 농도를 반응시작시의 농도로 하였다. 희토류원소 산화물과 Li₂O의 반응실험 중에는 일정시간 마다 샘플을 채취하

Reagent	Purity(%)	Producer	
LiCI	99.995	Alfa AESAR(U.S.A)	
Li ₂ O	99.5	CERAC(U.S.A)	
Sc ₂ O ₃	99.9	Rare Metallic(Japan)	
Pr ₂ O ₃	99.99	CERAC(U.S.A)	
Sm ₂ O ₃	99.9	Rare Metallic(Japan)	
Eu ₂ O ₃	99.9	Rare Metallic(Japan)	
Lu ₂ O ₃	99.9	Rare Metallic(Japan)	
La ₂ O ₃	99.99	Rare Metallic(Japan)	

Table 1. Reagents Used in Experiments

Li₂O 농도변화를 측정하기 위한 샘플은 직경이 4 mm인 석영관으로 약 1 mL를 채취하여 무게를 측정하고, 100 mL 정량 플라스크에서 증류수에 녹여 25 mL씩 취하여 페놀프탈레인 지시약을 사용하여 0.1 N HCI로 3회 적정하여 Li₂O 농도를 측정하였다. 샘플은 교반을 중지 하고 5 분 동안 정치한 후에 채취하였으나 일부 고체 물질이 혼입되어 증류수에 녹인 샘플 을 여과한 후에 고체물질을 105 ℃에서 2 시간 동안 건조하여 무게를 측정하여 샘플 무게에 서 뺀 다음 LiCl 중의 Li₂O의 농도를 계산하였다. 반응이 종료된 후에 채취한 샘플을 증류 수에 용해한 후 샘플의 일부는 ICP로 희토류원소를 분석하였으며, 도가니 중의 반응생성물 은 증류수로 LiCl을 녹여낸 후에 여과하면서 충분히 증류수로 세척하여 상온에서 진공 건조 한 후에 XRD 분석을 하고, ICP에 의하여 희토류원소 및 리튬을 분석하였다.

실험에서 얻은 희토류원소의 복합산화물의 용해도는 650 ℃에서 20 시간 동안 교반(180 rpm)하고, 4 시간 동안 정치한 후에 샘플을 채취하여 ICP로 희토류원소 금속을 분석하여 측정하였다. 샘플은 2 µm 스테인리스 스틸 frit을 용접한 1/4 inch 스테인레스 스틸 관을 사용하여 채취하였다.

3. 실험결과 및 고찰

Sc₂O₃, Pr₂O₃, Sm₂O₃, Eu₂O₃, Lu₂O₃ 및 La₂O₃와 Li₂O의 반응시간에 따른 Li₂O 농도변화는 그림 1-6과 같고, Li₂O와의 반응생성물의 XRD에 의한 분석결과는 그림 7-12와 같으며, 반 응생성물의 원소분석 결과는 표 2와 같다. 실험에서 얻은 희토류원소 산화물의 복합산화물 의 용해도를 측정한 결과는 표 3에 수록하였다. 반응생성물의 수용액 중의 희토류원소 분석 으로부터 희토류원소 산화물의 반응생성물은 물에 용해되지 않음을 확인하였다.

Sc₂O₃와 Li₂O의 반응 생성물의 XRD 분석결과(그림 7) 및 원소 분석결과(표 2)로부터 Sc₂O₃는 Li₂O와 반응하여 다음과 같이 복합산화물을 형성하는 것으로 나타났다.

 $Sc_2O_3 + Li_2O = LiScO_2$ (1)

반응시간에 따른 Li₂O 농도변화(그림 1)에 의하면 Li₂O의 농도는 감소하다가 약 3 시간 이 후에는 변하지 않고 일정한 값을 유지하는 것으로 나타났다. 이때 반응생성물의 XRD 분석

으로부터 Sc₂O₃ 와 LiScO₂가 고상으로 공존하고 있음을 확인하였고, 또한 반응한 Li₂O의 양 으로부터 계산한 결과에서도 약 1.3 g의 Sc₂O₃가 남아 있음을 확인하였다. 일정한 온도에서 고상의 Sc₂O₃ 와 LiScO₂가 존재하는 한, 용해한 Sc₂O₃ 및 LiScO₂의 농도는 일정한 것으로 볼 수 있다. 따라서 반응식 (1)에서 이 때의 Li₂O의 농도는 평형농도임을 알 수 있고, 이로 부터 이 반응이 일어나기 위해서는 Li₂O 농도가 평형농도 이상이 되어야 하며 이 평형농도 가 반응이 일어날 수 있는 Li₂O의 임계농도임을 알 수 있다.

Pr₂O₃와 Li₂O의 반응은 약 1.5 시간 이후에 끝나고 이 때의 Li₂O 농도가 약 5.3 wt %로 나 타났다(그림 2). 이 때 반응한 Li₂O의 양으로부터 계산한 결과 반응하지 않고 남아있는 Pr₂O₃가 약 7.7 g 임을 확인하였다. 따라서 Li₂O의 임계농도는 5.3 wt %로 볼 수 있다. 반 응생성물의 XRD 분석결과(그림 8) 및 원소분석결과(표 2)로부터 Pr₂O₃와 Li₂O의 반응생성 물은 복합산화물(LiPrO₂)임을 확인하였다.

Sm₂O₃와 Li₂O의 반응은 약 6 시간 이후에 Li₂O 농도가 약 3.0 wt %에서 반응이 끝나는 것으로 나타났다(그림 3). 이 때 반응한 Li₂O의 양으로부터 계산한 결과 반응하지 않고 남아 있는 Sm₂O₃가 약 7.3 g 임을 확인하였다. 따라서 Li₂O의 임계농도는 3.0 wt %로 볼 수 있 다. 생성물의 XRD 분석결과(그림 9)로부터 Sm₂O₃와 Li₂O의 반응생성물은 복합산화물 (LiSmO₂)임을 확인하였다.

Eu₂O₃와 Li₂O의 반응은 약 9 시간 이후에 Li₂O 농도가 약 3.9 wt %에서 반응이 끝나는 것 으로 나타났다(그림 4). 이 때 반응한 Li₂O의 양으로부터 계산한 결과 반응하지 않고 남아있 는 Eu₂O₃가 약 1.7 g 임을 확인하였다. 따라서 Li₂O의 임계농도는 3.9 wt %로 볼 수 있다. 생성물의 XRD 분석결과(그림 10) 및 원소분석결과(표 2)로부터 Eu₂O₃와 Li₂O의 반응생성물 은 복합산화물(LiEuO₂)임을 확인하였다.

Lu₂O₃와 Li₂O의 반응은 약 9 시간 이후에 Li₂O 농도가 약 0.3 wt %에서 반응이 끝나는 것 으로 나타났다(그립 5). 이 때 반응한 Li₂O의 양으로부터 계산한 결과 반응하지 않고 남아있 는 Lu₂O₃가 약 2.4 g 임을 확인하였다. 따라서 Li₂O의 임계농도는 0.3 wt %로 볼 수 있다. 한편 Lu₂O₃ 모두가 반응하는 조건에서의 반응생성물의 XRD 분석결과(그림 11)에서 LiLuO₂ 파일이 없어 확인 할 수 없었으나 Lu₂O₃, LuOCl, LuCl₃의 피크가 존재하지 않고 또한 원소 분석결과(표 2)로부터 Lu₂O₃와 Li₂O의 반응생성물은 복합산화물(LiLuO₂)로 추정되었다.

La₂O₃와 Li₂O의 반응은 일어나지 않는 것으로 나타났다(그림 6). 반응생성물의 XRD 분석 (그림 12) 및 원소분석결과(표 2)로부터 La(OH)₃로 확인되었다. 이것은 반응생성물에서 LiCl 을 물로 녹여내는 과정에서 다음과 같은 반응이 일어난 결과로 추정되었다.

 $Li_2O + H_2O = 2LiOH$

 $La_2O_3 + 6LiOH = 2La(OH)_3 + 3Li_2O$

이것을 확인하기 위하여 같은 비율의 La₂O₃, Li₂O 및 LiCl을 혼합하고 물을 가한 후 약 3 시간 교반 후에 고체를 여과하고 상온에서 진공 건조하여 XRD 분석을 하였더니 같은 결과 가 얻어졌다. 따라서 La₂O₃는 LiCl 용융염 중에서 Li₂O와 반응하지 않는 것으로 판단된다.

지난 보고서⁴⁾에서 Li₂O의 임계농도 이하에서는 복합산화물 LiREO₂이 분해되어 Li₂O 및 RE₂O₃가 생성됨을 분석에 의하여 확인한 바 있으며 이것은 Li₂O의 농도가 임계농도에 도달 할 때까지 분해되는 당연한 결과로 생각된다. 따라서 복합산화물의 용해도는 Li₂O의 임계농 도이상에서 측정하였다. 측정한 복합산화물의 용해도는 표 3과 같다.

이상의 결과들로부터 희토류원소 산화물이 리튬환원공정에서 생성된 Li₂O와 반응하여 복합 산화물을 형성하기 위해서는 Li₂O 농도가 각각의 임계농도 이상이 되어야 하며 반응시간은 1.5 - 9 시간이고, 실제 리튬환원공정에서 희토류원소는 산화물 혹은 복합산화물의 고체 형 태로 금속전환체에 혼입될 것으로 생각된다.



Fig. 1. Change of [Li₂O] in LiCl vs. Sc₂O₃-Li₂O reaction time.



Fig. 2. Change of [Li₂O] in LiCl vs. Pr₂O₃-Li₂O reaction time.



Fig. 3. Change of [Li₂O] in LiCl vs. Sm₂O₃-Li₂O reaction time.



Fig. 4. Change of [Li₂O] in LiCl vs. Eu₂O₃-Li₂O reaction time.



Fig. 5. Change of [Li₂O] in LiCl vs. Lu₂O₃-Li₂O reaction time.



Fig. 6. Change of [Li₂O] in LiCl vs. La₂O₃-Li₂O reaction time.



Fig. 7. XRD pattern of Sc₂O₃-Li₂O reaction products.



Fig. 8. XRD pattern of Pr_2O_3 -Li₂O reaction products.



Fig. 9. XRD pattern of Sm_2O_3 -Li₂O reaction products.



Fig. 10. XRD pattern of Eu₂O₃-Li₂O reaction products.



Fig. 11. XRD pattern of Lu₂O₃-Li₂O reaction products.



Fig. 12. XRD pattern of La₂O₃-Li₂O reaction products.

Reactant	Li wt %(mol/g)	RE element wt %(mol/g)	Calculated O wt %(mol/g)	Expected composition
Sc ₂ O ₃ -Li ₂ O	3.7(0.5331)	78.7(0.5179)	17.6(1.100)	LiScO ₂
Pr ₂ O ₃ -Li ₂ O	3.9(0.5619)	76.1(0.5401)	20.0(1.250)	LiPrO ₂
Eu ₂ O ₃ -Li ₂ O	3.7(0.5331)	78.7(0.5179)	17.6(1.100)	LiEuO ₂
Lu ₂ O ₃ -Li ₂ O	3.3(0.4754)	73.1(0.4179)	23.6(1.475)	LiLuO ₂
La ₂ O ₃ -Li ₂ O	0.0	69.0(0.4967)	31.0(1.938)	La(OH) ₃

Table 2. Analytical Results of Reaction Products by ICP

Table 3. Solubility of LiREO₂ in LiCl at 650 °C

Compound	Solubility(ppm)	Conc. of Li ₂ O (wt %)	Critical conc. of Li ₂ O(wt %)
LiPrO ₂	19	6.0	5.3
LiSmO ₂	198	4.4	3.0
LiEuO ₂	1,446	6.7	3.9

참고문헌

- Japan Calorimetry Society, "Thermodynamic Data Base MALT-II." Kagakugijutsusya (1992).
- (2) J. P. Ackerman and C. C. McPheeters, "Advanced Waste Forms from Spent Nuclear Fuel," CONF-950919-11 (1995).
- (3) T. Usami, M. Kurata et al., "Reactions of Rare Earth Oxides in Li Reduction Process and Properties of Products," 日本電力中央研究所 報告書 T99088 (1999).
- (4) 오승철 등, "리튬환원공정에서 생성되는 산화리튬과 몇 가지 희토류원소의 반응", 한국 원자력학회 2003 춘계학술발표회 요약집 p. 326 (2003).
- (5) G, J, Janz, Molten Salt Handbook, Academic Press, New York (1967).
- (6) J. E. Battles, K. M. Myles et al., "Chemical Technology Division Annual Technical Report", ANL-94/15 (1994).
- (7) T. Usami, M. Kurata et al., "Behaviour of Actinide Elements in the Lithium Reduction Process(1) - Feasibility of the Li Reduction of the Li Reduction Process to UO₂ and PuO₂ -," 日本電力中央研究所 報告書 T99089 (1999).
- (8) A. S. Dworskin, H. R. Bronstein et al., "Miscibility of Metals with Salts. VI. Lithium-Lithium Halide Systems," J. Phys. Chem., 66, 3, 572 (1962).