

리튬환원공정에서 생성되는 산화리튬과 몇 가지 희토류원소의 반응

Reactions of a Few Rare Earth Elements with Lithium Oxide Produced in Lithium Reduction Process

오승철, 김상수, 王興海, 도재범, 박성원
한국원자력연구소
대전광역시 유성구 덕진동 150

요 약

산화물 핵연료의 리튬환원공정에서 생성되는 Li_2O 와 몇 가지 희토류원소 산화물(RE_2O_3)의 화학적 반응을 밝혔다. 네오디뮴, 이트륨, 가돌리늄과 이테르븀의 산화물은 각각 어떤 Li_2O 의 임계농도 이상에서 Li_2O 와 반응하여 복합산화물(LiREO_2)을 형성하고, 이들 산화물이 복합산화물을 형성하는 각각의 Li_2O 임계농도는 5.0 wt %, 1.9 wt %, 2.9 wt % 및 2.6 wt %로 나타났다. CeO_2 는 Li_2O 와 반응하지 않는 것으로 나타났다. 실험에서 얻은 이들 희토류원소의 복합산화물은 각각의 해당 희토류원소의 산화물보다는 650 °C에서 용융 LiCl 에 많이 용해하나 그 용해도는 매우 작아서 실제 환원공정에서 희토류원소는 산화물 혹은 복합산화물로 침전될 것으로 생각된다.

Abstract

Reactions of a few rare earth oxides with lithium oxide produced in lithium reduction process of oxide fuels were clarified. Oxides of neodymium, yttrium, gadolinium and ytterbium reacted with lithium oxide in the higher concentration than the respective certain critical concentration of lithium oxide and formed complex oxides. The critical lithium oxide concentrations for the formation of complex oxides of neodymium, yttrium, gadolinium and ytterbium oxide were respectively 5.0 wt %, 1.9 wt %, 2.9 wt % and 2.6 wt %. Cerium dioxide did not react with lithium oxide. These complex oxides obtained from experiments were a little more dissolved than the respective rare earth element oxide but have limited solubility in lithium chloride at 650 °C. These rare earth elements were supposed to precipitate as their oxides or complex oxides in lithium chloride in real process.

1. 서론

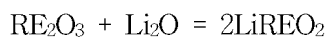
리튬환원공정은 Li 금속을 사용하여 사용후 산화물핵연료를 금속으로 환원하는 공정으로

650 °C의 LiCl 용융염 중에서 환원반응을 일으킨다. 이 때 생성되는 Li₂O는 용융염에 용해되고 생성된 금속은 염과 분리된다.

650 °C의 용융 LiCl 중에서 Li₂O의 용해도는 미국 알곤 국립연구소에서는 8.7 wt %¹⁾, 일본 전력중앙연구소에서는 8.8 wt %²⁾로 보고하고 있다. LiCl의 용점은 610 °C이며 이 온도에서 리튬의 비중은 0.47, LiCl의 비중은 1.48로 알려져 있다.³⁾ Li은 용융 LiCl에 소량 용해하며 650 °C에서 용해도는 0.082 wt %로 알려져 있다.⁴⁾

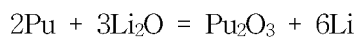
리튬환원공정에서 우라늄, 초우라늄원소 및 귀금속들의 산화물은 금속으로 환원되고, I, Te, Sb, Se 및 Br은 리튬과 반응하여 염에 용해되는 LiI, Li₂Te 등과 같은 화합물을 형성한다. LiCl염 중의 핵분열생성물의 농도가 어느 수준에 도달하면 새로운 염으로 교체하고 사용한 염은 유리 및 제올라이트와 혼합하여 세라믹 형태로 만들어 폐기한다. LiCl 염 중에서 Li₂O 농도를 허용치로 유지하기 위하여 Li₂O를 전기분해하여 Li은 회수하고 처리된 염은 재사용한다.

희토류원소 산화물은 생성 자유에너지(ΔG_f)가 리튬 산화물의 생성자유에너지에 비하여 작기 때문에 환원되지 않는 것으로 알려져 있다.⁵⁾ 이에 대하여 미국 알곤국립연구소와⁶⁾ 일본 전력중앙연구소에서는⁷⁾ 희토류원소 산화물(RE₂O₃)은 Li₂O와 다음과 같이 반응하여 복합산화물을 형성하고 일부가 염에 용해되는 것으로 보고하고 있다.



용해되지 않는 희토류원소 산화물은 리튬환원 공정에서 생성되는 금속제품속으로 혼입될 수 있고, 이 때 혼입된 산화물은 금속제품을 장기 저장할 때에 건전성에 영향을 미칠 수 있으며 또한 금속제품을 전해정제할 때에 염 중의 UCl₃를 UO₂로 산화시켜, 전환된 UO₂는 전기분해에 의하여 회수 할 수 없을 것으로 예상된다.

또한 미국 알곤 국립연구소에서는 효율적으로 플루토늄을 환원하기 위해서는 Li₂O 농도를 3 wt % 이하로 유지해야 한다고 보고하고 그 이유를 다음과 같은 화학평형으로 설명하고 있다.⁸⁾



지금까지 Li₂O 농도에 따른 Li₂O와 희토류원소 산화물의 반응이나 반응속도 등이 알려진 바 없어 본 연구에서는 리튬환원공정에서 Li₂O 농도에 따른 몇 가지 희토류원소 산화물과 Li₂O의 반응과 이때의 반응속도를 조사하고, 또한 반응생성물과 희토류원소 산화물의 용해도를 측정하였다.

2. 실험

용융염을 사용한 실험은 모두 고순도 알곤 글로브박스 중에서 수행하였다. 글로브박스 중의 분위기는 산소 5 ppm 이하, 수분 10 ppm 이하로 유지되었다. 반응용기는 용량 75 mL(Top dia. 51 mm, Bottom dia. 41 mm, Depth 43 mm)의 탄탈륨 및 니켈 도가니를 사용하였다. 교반봉은 니켈로 만들어 사용하였으며, 반응기는 그림 1과 같다. 처음에 탄탈륨 도가니를 사용하였으나 부식이 심하게 일어나 니켈 도가니를 사용하였더니 부식이 거의 일어

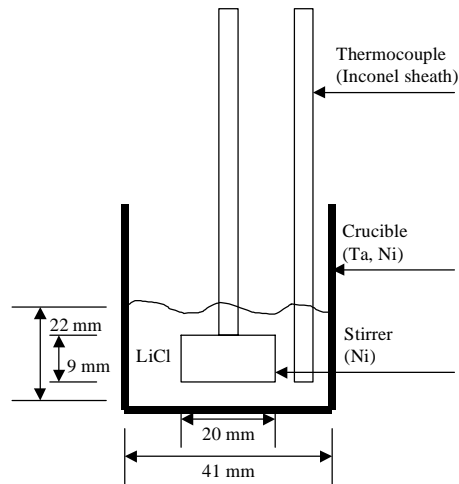


Fig. 1. Experimental Apparatus for RE_2O_3 - Li_2O Reaction.

나지 않아 니켈 도가니에서 반응실험을 하였다. 실험에 사용한 시약은 표 1과 같다. 희토류 원소의 산화물은 일반적으로 3가의 산화물(RE_2O_3)로 공급되나 Ce_2O_3 는 산화되기 쉬워 시판되지 않기 때문에 4가의 CeO_2 를 사용하였다. 희토류원소의 산화물과 Li_2O 의 반응실험은 $LiCl$ 40 g과 Li_2O 1.4 - 3.5 g(3 - 8 wt %)을 도가니에 넣고 650 $^{\circ}C$ 로 온도를 올린 다음 3시간 교반 후에 Li_2O 농도를 측정하기 위하여 염의 샘플을 채취하고, 이어서 희토류원소 산화물을 가하고 교반하면서 실험하였다. 교반 속도는 180 - 200 rpm으로 하였다. 650 $^{\circ}C$ 에서 1시간 이후에는 Li_2O 농도가 정상상태에 도달하는 것을 실험으로 확인하였으나, 실제 반응 실험에서는 3시간 후에 측정한 Li_2O 농도를 반응시작시의 농도로 하였다. 일정시간 마다 샘플을 채취하여 Li_2O 농도변화를 측정하였다. Li_2O 농도변화를 측정하기 위한 샘플은 4 mm 석영관으로 약 1 mL를 채취하여 글로브박스 중에서 무게를 달아, 100 mL 정량 플라스크에서 증류수에 녹여 25 mL씩 취하여 페놀프탈레인 지시약을 사용하여 0.1 N HCl로 3회 적정하여 Li_2O 농도를 측정하였다. 반응이 끝난 후에 채취하여 물에 용해한 샘플의 일부는 ICP로 희토류원소 금속을 분석하였다. 샘플은 교반을 중지하고 5분 동안 정지한 후에 채취하였으나 일부 산화물이 혼입되어 여과한 후에 105 $^{\circ}C$ 에서 2시간 동안 건조하여 무게를 달아 샘플

Table 1. Reagents Used in Experiments

Reagent	Purity(%)	Producer
$LiCl$	99.995	Alfa AESAR(U.S.A)
Li_2O	99.5	CERAC(U.S.A)
Nd_2O_3	99.99	Rare Metallic(Japan)
CeO_2	99.99	Rare Metallic(Japan)
Yb_2O_3	99.99	Rare Metallic(Japan)
Gd_2O_3	99.9	Rare Metallic(Japan)
Y_2O_3	99.99	Rare Metallic(Japan)

플 무게에서 뺀 다음 LiCl에서의 농도를 계산하였다. 반응이 끝난 후 도가니 중의 반응생성물은 증류수로 LiCl을 녹여낸 후에 여과하면서 충분히 증류수로 세척하여 105 °C에서 2시간 건조한 후에 XRD 분석을 하고, ICP에 의하여 희토류원소 및 리튬을 분석하였다.

희토류원소의 산화물 및 복합산화물의 용해도는 650 °C에서 19 - 22 시간 동안 교반(130 - 140 rpm)하고, 4 시간 동안 정치한 후에 샘플을 채취하여 ICP로 희토류원소 금속을 분석하여 측정하였다. 샘플은 2 µm 스테인리스 스틸 frit을 용접한 1/4 inch 스테인리스 스틸 관을 사용하여 채취하였다.

3. 실험결과 및 고찰

Y₂O₃, Nd₂O₃, Gd₂O₃, CeO₂ 및 Yb₂O₃와 Li₂O의 반응시간에 따른 Li₂O 농도변화는 그림 2-6과 같고, Li₂O와의 반응생성물의 XRD에 의한 분석결과는 그림 7-11과 같으며, 반응생성물의 원소분석 결과는 표 2와 같다. 희토류원소 산화물 및 실험에서 얻은 이들의 복합산화물의 용해도를 측정한 결과는 표 3과 같다. 희토류원소 산화물의 반응생성물은 물에 용해되지 않았다. 이것은 반응생성물의 수용액중의 희토류원소 분석으로 확인하였다.

Y₂O₃와 Li₂O의 반응 생성물의 XRD 분석결과(그림 7) 및 원소분석결과(표 2)에서 Y₂O₃는 Li₂O와 반응하여 다음과 같이 복합산화물을 형성하는 것으로 나타났다.



반응시간에 따른 Li₂O 농도변화(그림 2)에 의하면 Li₂O의 농도는 감소하다가 약 3 시간 이후에는 변하지 않고 일정한 값을 유지하는 것으로 나타났다. 이때 반응생성물의 XRD 분석으로부터 Y₂O₃ 와 LiYO₂가 고상으로 공존하고 있음을 확인하였고, 또한 반응한 Li₂O의 양으로부터 계산한 결과에서도 약 0.4 g의 Y₂O₃가 남아 있음을 확인하였다. 일정한 온도에서 고상의 Y₂O₃ 와 LiYO₂가 존재하는 한, 용해한 Y₂O₃ 및 LiYO₂의 농도는 일정한 것으로 볼 수 있다. 따라서 반응식 (1)에서 이 때의 Li₂O의 농도는 평형농도임을 알 수 있고, 이로부터 이 반응이 일어나기 위해서는 Li₂O 농도가 평형농도 이상이 되어야 하며 이 평형농도가 반응이 일어날 수 있는 Li₂O의 임계농도임을 알 수 있다. 650 °C에서의 Li₂O 임계농도는 1.9 wt %로 나타났다(그림 2). 또한 Li₂O의 임계농도 이하에서는 복합산화물 LiYO₂이 분해되어 Li₂O 및 Y₂O₃가 생성됨을 분석에 의하여 확인하였으며 이것은 Li₂O의 농도가 평형농도에 도달할 때까지 분해되는 당연한 결과로 생각된다. 따라서 복합산화물의 용해도는 Li₂O의 임계농도 이상에서 측정하였다. 임계농도(1.9 wt %)보다 높은 3.0 wt %의 Li₂O 농도에서 측정한 650 °C에서의 LiYO₂의 용해도는 10 ppm, 650 °C에서 측정한 Y₂O₃의 용해도는 0.84 ppm으로 나타나(표 3) 실제의 환원공정에서는 이트륨은 산화물 혹은 복합산화물로서 침전될 것으로 생각된다.

Nd₂O₃와 Li₂O의 반응은 Li₂O 농도가 3.0 wt % 부근에서 일어나지 않아, Li₂O 농도가 8 wt % 부근에서 반응을 시켰더니 반응이 일어나기 시작하여 3 시간 이후에 5.0 wt % 농도에서 반응이 끝나는 것으로 나타났다(그림 3). 이 때 반응한 Li₂O의 양으로부터 계산한 결과 반응하지 않고 남아있는 Nd₂O₃가 약 1.6 g 임을 확인하였다. 따라서 Li₂O의 임계농도는 5.0 wt %로 볼 수 있다. 생성물의 XRD 분석결과(그림 8) 및 원소분석결과(표 2)에서 Nd₂O₃와 Li₂O의 반응생성물은 복합산화물(LiNdO₂)임을 확인하였다. 임계농도(5.0 wt %)보다 높은 5.8 wt %의 Li₂O 농도에서 측정한 650 °C에서의 LiNdO₂의 용해도는 457 ppm, 650 °C에서 측정한 Nd₂O₃의 용해도는 12 ppm으로 나타났다(표 3).

Gd₂O₃와 Li₂O의 반응은 12 시간 이후에 Li₂O 농도가 2.9 wt %에서 반응이 끝나는 것으로 나타났다(그림 4). 이 때 반응한 Li₂O의 양으로부터 계산한 결과 반응하지 않고 남아있는 Gd₂O₃가 약 2.8 g 임을 확인하였다. 따라서 Li₂O의 임계농도는 2.9 wt %로 볼 수 있다. 생성물의 XRD 분석결과(그림 9) 및 원소분석결과(표 2)에서 Gd₂O₃와 Li₂O의 반응생성물은 복합산화물(LiGdO₂)임을 확인하였다. 임계농도(2.9 wt %)보다 높은 3.5 wt %의 Li₂O 농도에서 측정된 650 °C에서의 LiGdO₂의 용해도는 81 ppm, 650 °C에서 Gd₂O₃의 용해도는 8.4 ppm으로 나타났다(표 3).

CeO₂와 Li₂O의 반응은 Li₂O의 농도변화(그림 5), XRD 분석결과(그림 10) 및 원소분석결과(표 2)로부터 일어나지 않는 것으로 나타났다.

Yb₂O₃와 Li₂O의 반응은 약 6 시간 이후에 Li₂O 농도가 2.6 wt % 농도에서 반응이 끝나는 것으로 나타났다(그림 6). 이 때 반응한 Li₂O의 양으로부터 계산한 결과 반응하지 않고 남아있는 Yb₂O₃가 약 0.3 g 임을 확인하였다. 따라서 Li₂O의 임계농도는 2.6 wt %로 볼 수 있다. 생성물의 XRD 분석결과(그림 11) 및 원소분석결과(표 2)에서 Yb₂O₃와 Li₂O의 반응생성물은 복합산화물(LiYbO₂)임을 확인하였다. 임계농도(2.6 wt %)보다 높은 3.5 wt %의 Li₂O 농도에서 측정된 650 °C에서의 LiYbO₂의 용해도는 <9.8 ppm, 650 °C에서 Yb₂O₃의 용해도는 <8.0 ppm으로 나타났다(표 3).

이상의 결과들로부터 희토류원소 산화물이 리튬환원공정에서 생성된 Li₂O와 반응하여 복합산화물을 형성하기 위해서는 Li₂O 농도가 각각의 임계농도 이상이 되어야 하며 반응시간은 3 - 12 시간이고, 실제 리튬환원공정에서 희토류원소는 산화물 혹은 복합산화물로 침전됨을 알 수 있다.

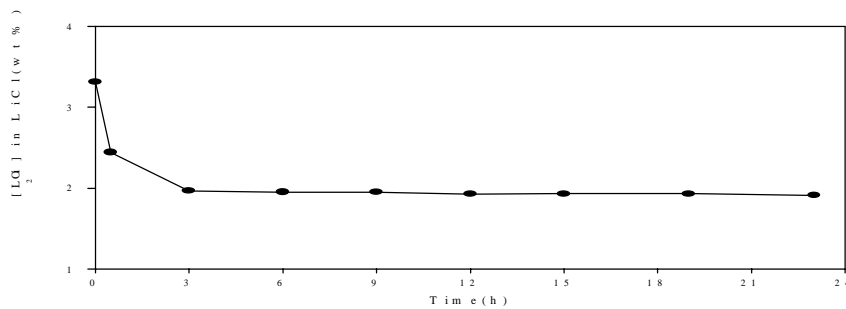


Fig. 2. Change of [Li₂O] in LiCl vs. Y₂O₃-Li₂O Reaction Time.

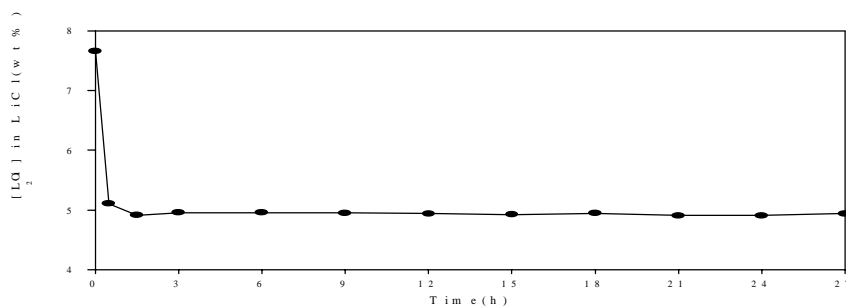


Fig. 3. Change of [Li₂O] in LiCl vs. Nd₂O₃-Li₂O Reaction Time.

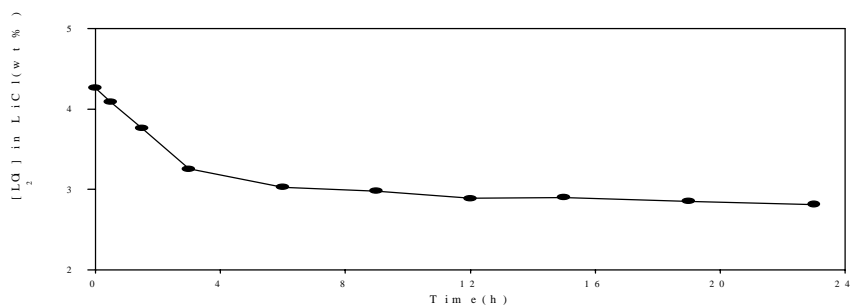


Fig. 4. Change of [Li₂O] in LiCl vs. Gd₂O₃-Li₂O Reaction Time.

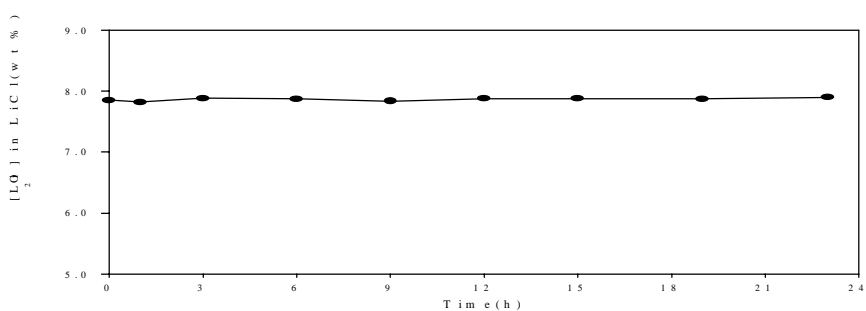


Fig. 5. Change of [Li₂O] in LiCl vs. CeO₂-Li₂O Reaction Time.

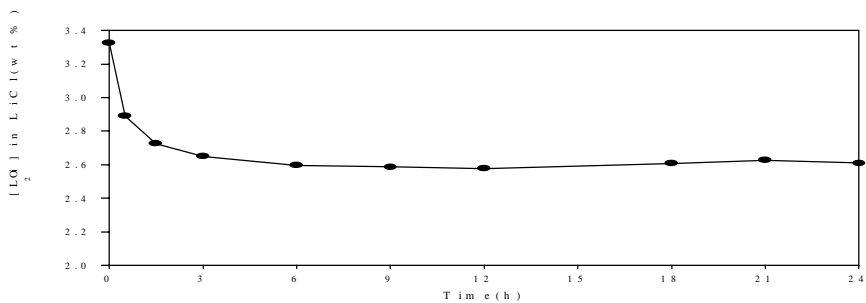


Fig. 6. Change of [Li₂O] in LiCl vs. Yb₂O₃-Li₂O Reaction Time.

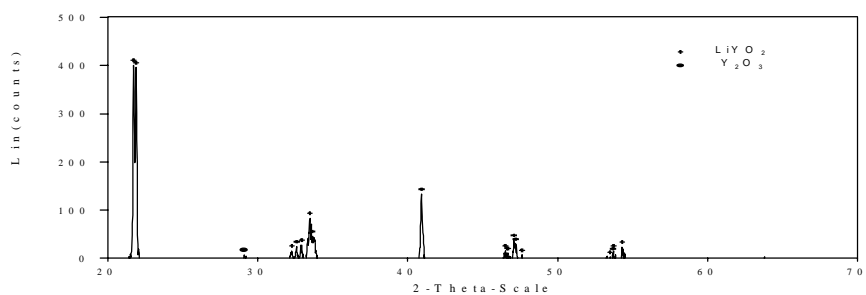


Fig. 7. XRD Pattern of Y₂O₃-Li₂O Reaction Product.

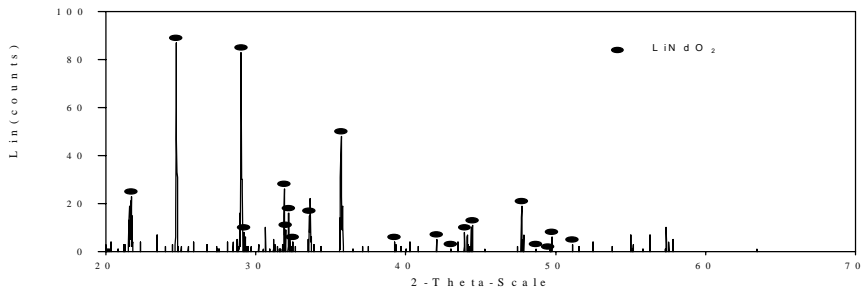


Fig. 8. XRD Pattern of $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O}$ Reaction Product.

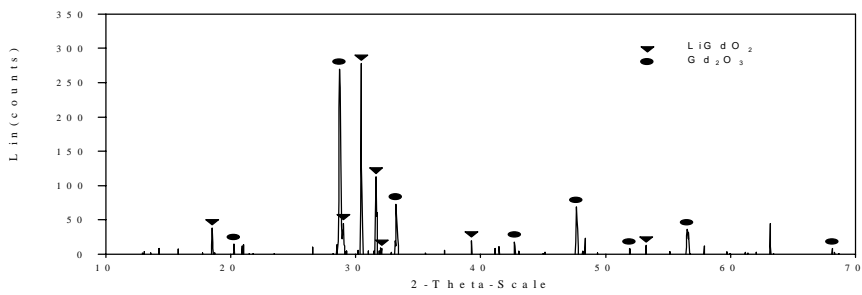


Fig. 9. XRD Pattern of $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O}$ Reaction Product.

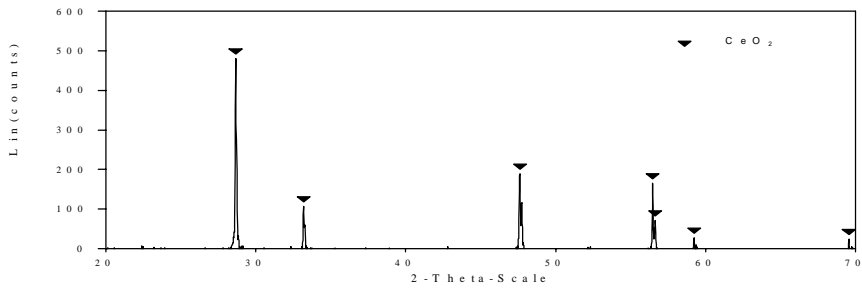


Fig. 10. XRD Pattern of $\text{CeO}_2\text{-Li}_2\text{O}$ Reaction Product.

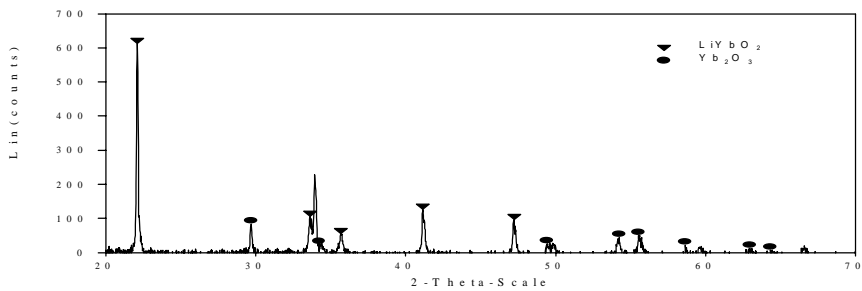


Fig. 11. XRD Pattern of $\text{Yb}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O}$ Reaction Product.

Table 2. Analytical Results of Reaction Products by ICP

Reactant	Li wt%(mol/g)	RE element wt%(mol/g)	Calculated O wt%(mol/g)	Expected composition
Y ₂ O ₃ -Li ₂ O	5.40(0.8064)	71.7(0.7780)	22.9(1.431)	LiYO ₂
Gd ₂ O ₃ -Li ₂ O	3.46(0.4984)	79.6(0.5062)	16.9(1.059)	LiGdO ₂
Nd ₂ O ₃ -Li ₂ O	3.90(0.5619)	78.0(0.5408)	18.1(1.1313)	LiNdO ₂
CeO ₂ -Li ₂ O	Negligible	78.0(0.5567)	22.0(1.3751)	CeO ₂
Yb ₂ O ₃ -Li ₂ O	3.30(0.4754)	81.2(0.4693)	15.5(0.9688)	LiYbO ₂

Table 3. Solubility of LiREO₂ and RE₂O₃ in LiCl at 650 °C

Compound	Solubility(ppm)	Conc. of Li ₂ O(wt%)	Critical conc. of Li ₂ O(wt%)
Y ₂ O ₃	0.84	-	-
LiYO ₂	10	3.0	1.9
Gd ₂ O ₃	8.4	-	-
LiGdO ₂	81	3.5	2.9
Nd ₂ O ₃	12	-	-
LiNdO ₂	457	5.8	5.0
Yb ₂ O ₃	<8.0	-	-
LiYbO ₂	<9.8	3.0	2.6

참고문헌

- (1) J. E. Battles, K. M. Myles et al., "Chemical Technology Division Annual Technical Report", ANL-94/15(1994).
- (2) 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).
- (3) G. J. Janz, Molten Salt Handbook, Academic Press, New York(1967).
- (4) 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).
- (5) Japan Calorimetry Society, "Thermodynamic Data Base MALT-II." Kagaku-gijutsusya(1992).
- (6) J. P. Ackerman and C. C. McPheeters, "Advanced Waste Forms from Spent Nuclear Fuel," CONF-950919-11(1995).
- (7) 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).
- (8) E. J. Karell, R. D. Pierce et al., "Treatment of Oxide Spent Fuel Using the Lithium Reduction Process," CONF-9606116-12(1996).