

LiCl 용융염 중에서 희토류 산화물과 산화리튬의 반응특성에 관한 연구

A Study on the Reaction Characteristics of Rare Earth Oxides with Lithium Oxide in LiCl Molten Salt

오승철, 박성빈, 김상수, 도재범, 박성원
한국원자력연구소

요 약

산화물 핵연료의 리튬환원공정에서 생성되는 Li_2O 와 희토류원소 산화물(RE_2O_3)의 화학적 반응을 밝혔다. 스칸듐, 이트륨, 프라세오디뮴, 네오디뮴, 사마륨, 유러퓸, 가돌리늄, 이테르븀 및 루테튬의 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 0.1 wt%, 1.9 wt%, 5.3 wt%, 5.0 wt%, 3.0 wt%, 3.9 wt%, 2.9 wt%, 2.6 wt% 및 0.3 wt%로 나타났다. CeO_2 및 란타넘 산화물은 Li_2O 와 반응하지 않는 것으로 나타났다. 실험에서 얻은 이들 희토류원소 복합산화물의 LiCl 용융염에 대한 용해도는 매우 작았다.

Abstract

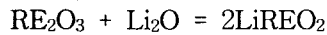
We had clarified the reactions of the rare earth oxides(RE_2O_3) with lithium oxide produced in lithium reduction process of oxide fuels. Oxides of scandium, yttrium, praseodymium, neodymium, samarium, europium, gadolinium, ytterbium and lutetium reacted with lithium oxide in the higher concentration than the respective certain critical concentration of lithium oxide and formed complex oxides(LiREO_2). The critical lithium oxide concentrations for the formation of complex oxides of scandium, yttrium, praseodymium, neodymium, samarium, europium, gadolinium, ytterbium and lutetium oxide were respectively 0.1 wt%, 1.9 wt%, 5.3 wt%, 5.0 wt%, 3.0 wt%, 3.9 wt%, 2.9 wt%, 2.6 wt% and 0.3 wt%. Cerium and lanthanum oxide did not react with lithium oxide. These complex oxides obtained from experiments have limited solubility in lithium chloride at 650 °C.

1. 서 론

리튬환원공정은 650 °C의 LiCl 용융염 중에서 Li 금속을 사용하여 사용후 산화물핵연료를 금속으로 환원하는 공정으로 이 때 생성되는 Li_2O 는 용융염에 용해되고 생성된 금속은 염과 분리된다.

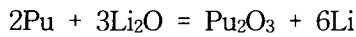
희토류원소 산화물은 생성 자유에너지(ΔG_f)가 산화리튬의 생성자유에너지에 비하여 작기 때문에 환원되지 않는 것으로 알려져 있다¹⁾. 이에 대하여 미국 알콘국립연구소와²⁾ 일본 전력중앙연구소에서는³⁾ 희토류원소 산화물(RE_2O_3)은 Li_2O 와 다음과 같이 반응하여 복합산화물을 형성하고 일

부가 염에 용해되는 것으로 보고하고 있다.



용해되지 않는 희토류원소 산화물은 리튬환원공정에서 생성되는 금속제품 속으로 혼입될 수 있고, 이 때 혼입된 산화물은 금속제품을 장기 저장할 때에 건전성에 영향을 미칠 수 있으며 또한 금속제품을 전해정제할 때에 염 중의 UCl_3 를 UO_2 로 산화시켜, 전환된 UO_2 는 전기분해에 의하여 회수할 수 없을 것으로 예상된다.

또한 미국 알콘 국립연구소에서는 효율적으로 플루토늄을 환원하기 위해서는 Li_2O 농도를 3 wt% 이하로 유지해야 한다고 보고하고 그 이유를 다음과 같은 화학평형으로 설명하고 있다⁴⁾.



지금까지 Li_2O 농도에 따른 Li_2O 와 희토류원소 산화물의 반응이나 반응속도 등이 알려진 바 없어 본 연구에서는 리튬환원공정에서 Li_2O 농도에 따른 희토류원소 산화물의 반응을 조사하였다.

2. 실험

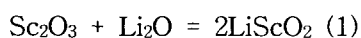
용융염을 사용한 실험은 모두 고 순도 아르곤 글로브박스 중에서 수행하였다. 글로브박스 중의 분위기는 산소 10 ppm 이하, 수분 20 ppm 이하로 유지되었다. 반응용기는 용량 75 mL의 니켈 도가니를 사용하였으며, 교반봉 역시 니켈 재질을 사용하였다. 처음에 탄탈럼 도가니를 사용하였으나 부식이 심하게 일어나 니켈 도가니를 사용하여 반응실험을 수행하였다. 희토류원소의 산화물과 Li_2O 의 반응실험은 LiCl 40 g과 Li_2O 1.4~3.5 g(3~8 wt%)을 도가니에 넣고 650 °C로 온도를 올린 다음 3 시간 교반 후에 Li_2O 농도를 측정하기 위하여 염의 샘플을 채취하고 이어서 희토류원소 산화물을 가하고 교반하면서 반응시켰다. 일정시간 마다 샘플을 채취하여 Li_2O 농도변화를 측정하였으며, Li_2O 농도를 측정하기 위한 샘플은 직경 4 mm인 석영관으로 약 1 mL를 채취하여 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. 반응이 끝난 후 도가니 중의 반응생성물은 증류수로 LiCl 을 녹여낸 후에 여과하면서 충분히 증류수로 세척하여 상온에서 진공 건조한 후에 XRD 분석을 하고, ICP에 의하여 희토류원소 및 리튬을 분석하였다.

실험에서 얻은 희토류원소의 복합산화물의 용해도는 650 °C에서 20 시간 동안 교반(180 rpm)하고, 4 시간 동안 정지한 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

Sc_2O_3 , Y_2O_3 , Pr_2O_3 , Nd_2O_3 , Sm_2O_3 , Eu_2O_3 , Gd_2O_3 , Yb_2O_3 , Lu_2O_3 , La_2O_3 및 CeO_2 와 Li_2O 의 반응시간에 따른 Li_2O 농도변화는 그림 1과 같으며, Li_2O 와의 반응생성물의 XRD에 의한 분석결과는 그림 2-12와 같고, 반응생성물의 원소분석 결과는 표 2와 같다. 실험에서 얻은 희토류원소 복합산화물의 용해도를 측정한 결과는 표 1과 같다. 희토류원소 산화물의 반응생성물은 물에 용해되지 않았다. 이것은 반응생성물의 수용액중의 희토류원소 분석으로 확인하였다.

Sc_2O_3 와 Li_2O 의 반응 생성물의 XRD 분석결과(그림 2) 및 원소분석결과(표 2)에서 Sc_2O_3 는 Li_2O 와 반응하여 다음과 같이 복합산화물을 형성하는 것으로 나타났다.



반응시간에 따른 Li_2O 농도변화(그림 1)에 의하면 Li_2O 의 농도는 감소하다가 약 3 시간 이후에는 변하지 않고 일정한 값(0.1 wt%)을 유지하는 것으로 나타났다. 이때 반응생성물의 XRD 분석

으로 Sc_2O_3 와 LiScO_2 가 고상으로 공존하고 있음을 확인하였고, 또한 반응한 Li_2O 의 양으로부터 계산한 결과에서도 약 1.3 g의 Sc_2O_3 가 남아 있음을 확인하였다. 일정한 온도에서 고상의 Sc_2O_3 와 LiScO_2 가 존재하는 한, 용해한 Sc_2O_3 및 LiScO_2 의 농도는 일정한 것으로 볼 수 있다. 따라서 반응식 (1)에서 이 때의 Li_2O 의 농도는 평형농도임을 알 수 있고, 이로부터 이 반응이 일어나기 위해서는 Li_2O 농도가 평형농도 이상이 되어야 하며 이 평형농도가 반응이 일어날 수 있는 Li_2O 의 임계농도임을 알 수 있다.

Y_2O_3 와 Li_2O 의 반응은 약 3 시간 이후에 끝나고 이 때의 Li_2O 농도가 약 1.9 wt%로 나타났다(그림 1). 이 때 반응한 Li_2O 의 양으로부터 계산한 결과 반응하지 않고 남아있는 Y_2O_3 가 약 0.4 g 임을 확인하였다. 따라서 Li_2O 의 임계농도는 1.9 wt%로 볼 수 있다. 반응생성물의 XRD 분석결과(그림 3) 및 원소분석결과(표 2)에서 Y_2O_3 와 Li_2O 의 반응생성물은 복합산화물(LiYO_2)임을 확인하였다.

Pr_2O_3 와 Li_2O 의 반응은 약 1.5 시간 이후에 끝나고(그림 1), 이 때 반응한 Li_2O 의 양으로부터 계산한 결과 반응하지 않고 남아있는 Pr_2O_3 가 약 7.7 g 임을 확인하였다. 따라서 Li_2O 의 임계농도는 5.3 wt%로 볼 수 있다. 반응생성물의 XRD 분석결과(그림 4) 및 원소분석결과(표 2)에서 Pr_2O_3 와 Li_2O 의 반응생성물은 복합산화물(LiPrO_2)임을 확인하였다.

Nd_2O_3 와 Li_2O 의 반응은 약 3 시간 이후에 끝나고(그림 1), 이 때 반응한 Li_2O 의 양으로부터 계산한 결과 반응하지 않고 남아있는 Nd_2O_3 가 약 1.6 g 임을 확인하였다. 따라서 Li_2O 의 임계농도는 5.0 wt%로 볼 수 있다. 생성물의 XRD 분석결과(그림 5) 및 원소분석결과(표 2)에서 Nd_2O_3 와 Li_2O 의 반응생성물은 복합산화물(LiNdO_2)임을 확인하였다.

Sm_2O_3 와 Li_2O 의 반응은 약 6 시간 이후에 끝나고(그림 1), 이 때 반응한 Li_2O 의 양으로부터 계산한 결과 반응하지 않고 남아있는 Sm_2O_3 가 약 7.3 g 임을 확인하였다. 따라서 Li_2O 의 임계농도는 3.0 wt%로 볼 수 있다. 생성물의 XRD 분석결과(그림 6)에서 Sm_2O_3 와 Li_2O 의 반응생성물은 복합산화물(LiSmO_2)임을 확인하였다.

Eu_2O_3 와 Li_2O 의 반응은 약 9 시간 이후에 끝나고(그림 1), 이 때 반응한 Li_2O 의 양으로부터 계산한 결과 반응하지 않고 남아있는 Eu_2O_3 가 약 1.7 g 임을 확인하였다. 따라서 Li_2O 의 임계농도는 3.9 wt%로 볼 수 있다. 생성물의 XRD 분석결과(그림 7) 및 원소분석결과(표 2)에서 Eu_2O_3 와 Li_2O 의 반응생성물은 복합산화물(LiEuO_2)임을 확인하였다.

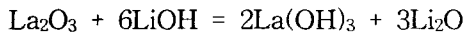
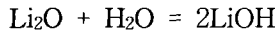
Gd_2O_3 와 Li_2O 의 반응은 약 12 시간 이후에 끝나고(그림 1), 이 때 반응한 Li_2O 의 양으로부터 계산한 결과 반응하지 않고 남아있는 Gd_2O_3 가 약 2.8 g 임을 확인하였다. 따라서 Li_2O 의 임계농도는 2.9 wt%로 볼 수 있다. 생성물의 XRD 분석결과(그림 8) 및 원소분석결과(표 2)에서 Gd_2O_3 와 Li_2O 의 반응생성물은 복합산화물(LiGdO_2)임을 확인하였다.

Yb_2O_3 와 Li_2O 의 반응은 약 6 시간 이후에 끝나고(그림 1). 이 때 반응한 Li_2O 의 양으로부터 계산한 결과 반응하지 않고 남아있는 Yb_2O_3 가 약 0.3 g 임을 확인하였다. 따라서 Li_2O 의 임계농도는 2.6 wt%로 볼 수 있다. 생성물의 XRD 분석결과(그림 9) 및 원소분석결과(표 2)에서 Yb_2O_3 와 Li_2O 의 반응생성물은 복합산화물(LiYbO_2)임을 확인하였다.

Lu_2O_3 와 Li_2O 의 반응은 약 9 시간 이후에 끝나고(그림 1). 이 때 반응한 Li_2O 의 양으로부터 계산한 결과 반응하지 않고 남아있는 Lu_2O_3 가 약 2.4 g 임을 확인하였다. 따라서 Li_2O 의 임계농도는 0.3 wt%로 볼 수 있다. 한편 Lu_2O_3 모두가 반응하는 조건에서의 반응생성물의 XRD 분석결과(그림 10)에서 LiLuO_2 파일이 없어 확인 할 수 없었으나 Lu_2O_3 , LuOCl , LuCl_3 의 피크가 존재하지 않고 또한 원소분석결과(표 2)에서 Lu_2O_3 와 Li_2O 의 반응생성물은 복합산화물(LiLuO_2)로 추정되었다.

세륨 산화물의 경우에는 Ce_2O_3 는 산화되기 쉬워 시판되지 않기 때문에 4가의 CeO_2 를 사용하였다. Li_2O 의 농도변화(그림 1), XRD 분석결과(그림 11) 및 원소분석결과(표 2)로부터 CeO_2 와 Li_2O 의 반응은 일어나지 않는 것으로 나타났다.

La₂O₃와 Li₂O의 반응 역시 일어나지 않는 것으로 나타났으며(그림 1), 반응생성물의 XRD 분석(그림 12) 및 원소분석결과(표 2)에서 La(OH)₃로 확인되었다. 이것은 반응생성물로부터 LiCl을 물로 녹여내는 과정에서 다음과 같은 반응이 일어난 결과로 추정되었다.



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

Li₂O의 임계농도 이하에서는 복합산화물 LiREO₂이 분해되어 Li₂O 및 RE₂O₃가 생성됨을 분석에 의하여 확인하였으며, Li₂O의 임계농도 이상에서 측정된 복합산화물의 용해도를 표 1에 수록하였다.

이상의 결과들로부터 희토류원소 산화물이 리튬환원공정에서 생성된 Li₂O와 반응하여 복합산화물을 형성하기 위해서는 Li₂O 농도가 각각의 임계농도 이상이 되어야 하며 반응시간은 1.5 - 12 시간이고, 실제 리튬환원공정에서 희토류원소는 산화물 혹은 복합산화물로 침전될 것으로 생각된다.

감사의 글

본 논문은 과학기술부의 원자력 중장기 연구개발 사업의 일환으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Japan Calorimetry Society, "Thermodynamic Data Base MALT-II." Kagaku-gijutsusya (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. E. J. Karell, R. D. Pierce et al., "Treatment of Oxide Spent Fuel Using the Lithium Reduction Process," CONF-9606116-12(1996).

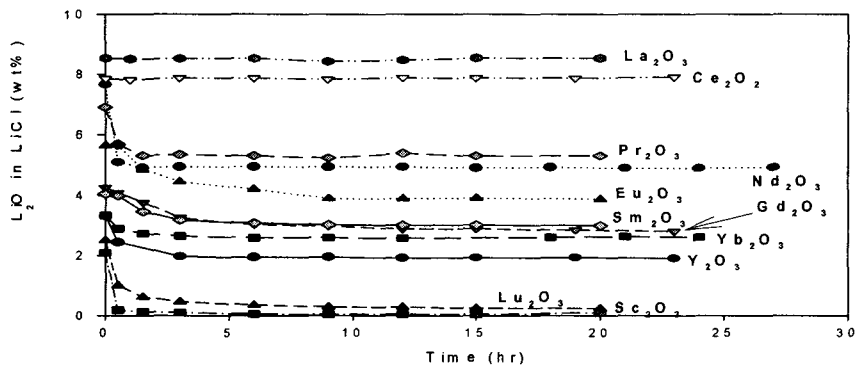


Fig. 1. Change of [Li₂O] in LiCl vs. RE₂O₃-Li₂O reaction time.

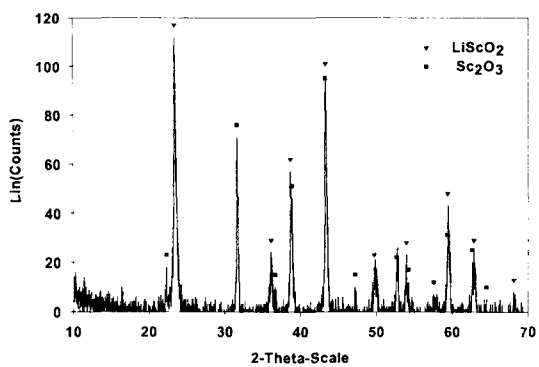


Fig. 2. XRD of $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O}$ reaction product.

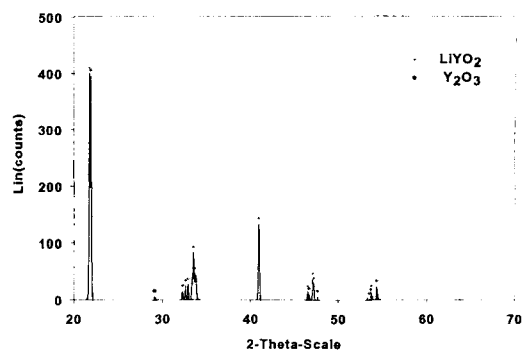


Fig. 3. XRD of $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O}$ reaction product.

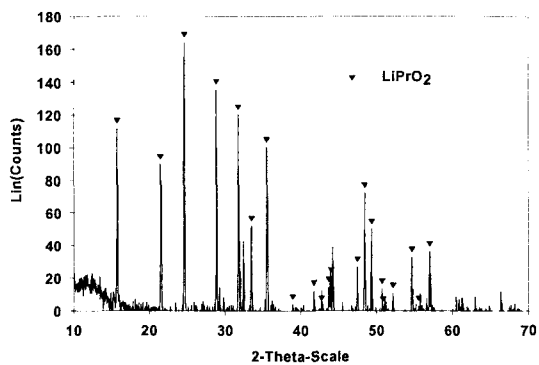


Fig. 4. XRD of $\text{Pr}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O}$ reaction product.

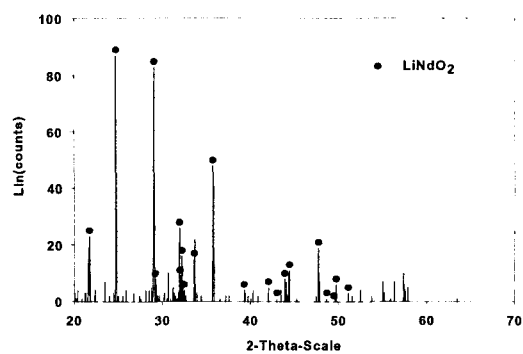


Fig. 5. XRD of $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O}$ reaction product.

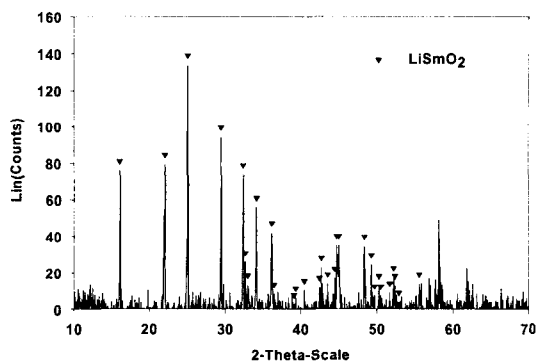


Fig. 6. XRD of $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O}$ reaction product.

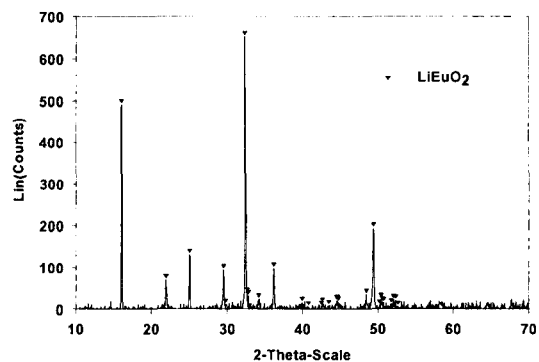


Fig. 7. XRD of $\text{Eu}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O}$ reaction product.

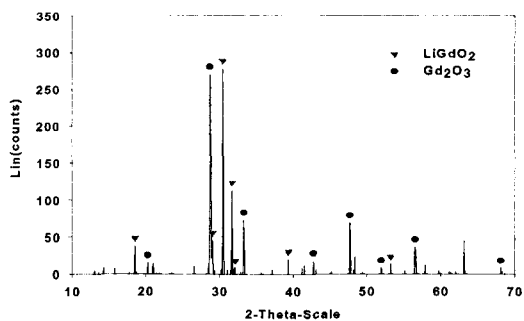


Fig. 8. XRD of $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O}$ reaction product.

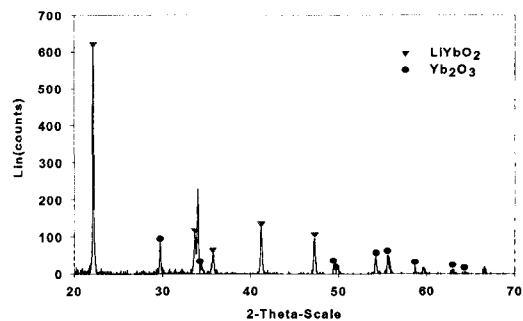


Fig. 9. XRD of $\text{Yb}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O}$ reaction product.

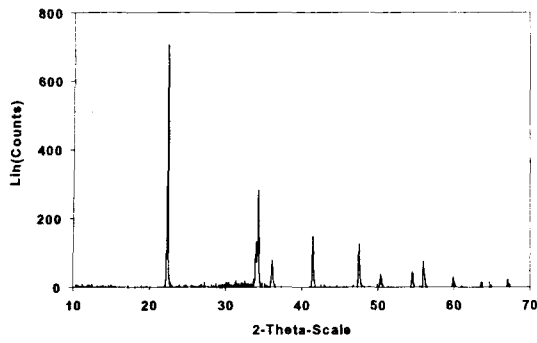


Fig. 10. XRD of $\text{Lu}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O}$ reaction product.

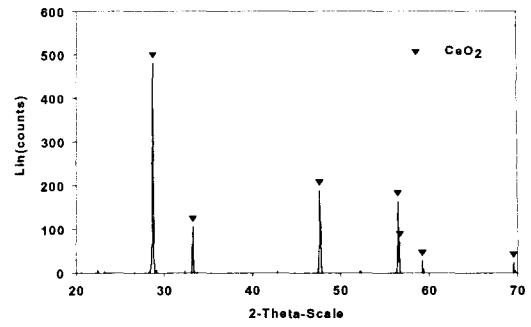


Fig. 11. XRD of $\text{CeO}_2\text{-Li}_2\text{O}$ reaction product.

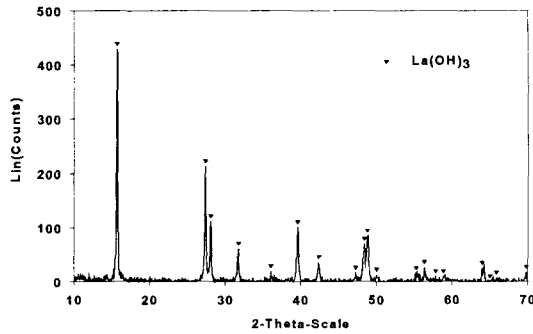


Fig. 12. XRD of $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O}$ reaction product.

Table 1. Solubility of LiREO_2 in LiCl

Compound	Solubility (ppm)	Conc. of Li_2O (wt%)	Critical conc. of Li_2O (wt%)
LiYO_2	10	3.0	1.9
LiPrO_2	19	6.0	5.3
LiNdO_2	457	5.8	5.0
LiSmO_2	198	4.4	3.0
LiEuO_2	1,446	6.7	3.9
LiGdO_2	81	3.5	2.9
LiYbO_2	<9.8	3.0	2.6

Table 2. Analytical Results of Reaction Products by ICP

Reactants	Li wt%(mol/g)	RE element wt%(mol/g)	Calculated O wt%(mol/g)	Expected composition
$\text{Sc}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O}$	7.5(1.081)	52.1(1.159)	40.4(2.525)	LiScO_2
$\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O}$	5.4(0.806)	71.7(0.778)	22.9(1.431)	LiYO_2
$\text{Pr}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O}$	3.9(0.562)	76.1(0.540)	20.0(1.250)	LiPrO_2
$\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O}$	3.9(0.562)	78.0(0.541)	18.1(1.131)	LiNdO_2
$\text{Eu}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O}$	3.7(0.533)	78.7(0.518)	17.6(1.100)	LiEuO_2
$\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O}$	3.5(0.498)	79.6(0.506)	16.9(1.059)	LiGdO_2
$\text{Yb}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O}$	3.3(0.475)	81.2(0.469)	15.5(0.969)	LiYbO_2
$\text{Lu}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O}$	3.3(0.475)	73.1(0.418)	23.6(1.475)	LiLuO_2
$\text{CeO}_2\text{-Li}_2\text{O}$	Negligible	78.0(0.557)	22.0(1.375)	CeO_2
$\text{La}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O}$	Negligible	69.0(0.497)	31.0(1.938)	La(OH)_3