

## 란탄족산화물의 환원에 미치는 산화리튬 농도의 영향

최인규, 정명수, 도재범, 박병홍, 허진목  
한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 대덕대로 1045  
[kyull@kaeri.re.kr](mailto:kyull@kaeri.re.kr)

### 1. 서론

산화물형태 사용후핵연료는 분말화 공정인 voloxidation 공정을 거쳐 전해환원 공정에서 금속으로 변환되는데 핵분열생성물인 란탄족원소 산화물들은 산소이온과의 높은 친화력 때문에 쉽게 환원되지 않고 전해환원 공정의 부산물인 산화리튬(Li<sub>2</sub>O)과 결합하여 혼합산화물을 형성한다. 각각의 란탄족산화물들이 안정한 혼합산화물을 형성하는 산화리튬 임계농도와 혼합산화물들의 용해도는 보고된 바 있다. 이들 복합산화물들은 매우 안정하여 Li 금속에 의해서 환원되지 않으며 환원되지 않은 란탄족산화물들은 환원된 우라늄과 함께 다음 단계인 전해정련 공정의 산화전극에 놓이게 된다.

Y, Yb, 및 Er을 제외한 대부분의 란탄족산화물들은 전해정련 공정에서 U<sup>3+</sup> 이온과 반응하여 자신들은 란탄족이온으로 변하면서 U<sup>3+</sup> 이온을 다시 우라늄산화물로 만들기 때문에 전해정련 공정의 효율을 감소시킬 뿐만 아니라 용융염에 이온상태로 축적되어 환원전극에서 회수되는 재순환 연료물질을 오염시켜 중성자효율도 감소시킬 수 있기 때문에 이들 원소들을 효율적으로 제거하는 방법이 요구된다. 본 실험에서는 Li 금속으로 란탄족산화물들을 환원시킬 때 각각에 대한 산화리튬의 임계농도를 측정하고자 하였다.

### 2. 실험 및 결과

란탄족산화물의 환원거동을 보기 위하여 LiCl 100g, Li 금속 0.5g (란탄족산화물을 모두 환원시키는 데 필요한 화학당량의 2~3배), 그리고 각각의 란탄족산화물 1.5~3.0g을 스테인리스 스틸용기에 넣고 650°C에서 반응시켰다. 란탄족원소들은 이온반경이 작을수록 비교적 적은 농도의 산화리튬을 포함한 LiCl 용융염에서도 상응하는 란탄족산화물들이 안정한 혼합산화물을 형성하기 때문에 리튬금속이 함께 존재 하더라도 환원되지 않는 특성을 보였다.

란탄족산화물이 환원되는 Li<sub>2</sub>O 임계농도는 0.17 wt%(Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)에서 0.78 wt%(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 사이에 있는 것으로 나타났고 열역학적으로 계산한 값보다는 훨씬 큰 것으로 나타났다. 그 차이는 환원반응용기와 basket 등이 스테인리스 스틸로 되어있어 이들 표면에 남아있는 산화물이 Li 금속에 의해서 환원되어 생성되는 Li<sub>2</sub>O이 포함될 수 있어 환원임계 Li<sub>2</sub>O 농도가 실제보다 높게 평가되었을 가능성이 있다.

실험결과로부터 전해환원조건인 1wt% Li<sub>2</sub>O 농도이하에서는 란탄족산화물중 Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>만이 복합산화물을 형성하는 것으로 나타나고, 이들의 복합산화물인 LiScO<sub>2</sub>와 LiLuO<sub>2</sub>는 Li에 의하여 직접 환원되지 않는 것으로 나타났다.