

## LiCl 용융염 전해환원 공정 희토류원소 산화물의 화학적 거동

박병홍, 최인규, 정명수, 허진목

한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 대덕대로 1045

[bhpark@kaeri.re.kr](mailto:bhpark@kaeri.re.kr)

산화물 형태 사용후핵연료의 효율적 처분 혹은 재활용을 위한 연구 가운데, 고온의 LiCl 용융염 중에서 전해환원하여 금속으로 환원시킨 후, 환원된 금속을 고온의 LiCl-KCl 용융염에서 전해정련하는 연구가 국내외적으로 활발하게 진행되고 있다. 전해환원을 위해 일정 농도  $\text{Li}_2\text{O}$ 가 LiCl 용융염에 첨가되며  $\text{Li}_2\text{O}$  농도가 높으면 반응 재질의 부식성이 크게 증가하므로 일반적으로 우라늄 산화물은 1wt% 이하의  $\text{Li}_2\text{O}$  농도에서 전해환원 된다. 우라늄 산화물의 전해환원 전위는  $\text{Li}_2\text{O}$ 의 전해환원 전위 보다 표준 상태를 기준으로 공정온도인 650 °C에서 약 70 mV 정도 낮기 때문에 전해환원 과정에서  $\text{Li}_2\text{O}$ 의 환원으로 Li 금속이 생성될 가능성이 있으며 우라늄 산화물은 대부분 직접 전해환원 되지만 일부 Li에 의해 화학적으로 환원되기도 한다. 전해환원 공정에서 환원되지 않은 희토류 산화물은 전해정련 공정에서  $\text{UCl}_3$ 와 반응하여  $\text{UO}_2$ 를 생성시켜 공정 효율을 떨어뜨린다. 따라서 전해환원 공정에서 가능하면 최대한 희토류 산화물을 금속으로 환원시키는 조건을 찾아내는 것이 바람직하고 이를 위해서 우선 전해환원 공정에서 희토류 산화물의 화학적 거동의 이해가 요구된다.

본 연구에서 열역학적 검토를 통하여 희토류 산화물의 환원 조건을 조사한 결과 희토류 산화물은 매우 낮은  $\text{Li}_2\text{O}$  농도에서 Li에 의해 환원되고, 1wt% 이하의  $\text{Li}_2\text{O}$  농도에서는 Sc와 Lu의 산화물이  $\text{Li}_2\text{O}$ 와 복합산화물을 형성하고 이들 복합산화물은 Li에 의해 환원되지 않는 것으로 나타났다. 또한 희토류 원소 별로 희토류 원소 산화물의 Li에 의한 환원 조건으로서 평형상태에서의  $\text{Li}_2\text{O}$  농도 즉 환원 임계  $\text{Li}_2\text{O}$  농도를 실험적으로 측정하였으며 1wt%  $\text{Li}_2\text{O}$  농도 이하에서 열역학적 해석과 동일하게 Sc와 Lu만이 복합산화물을 형성하여 Li에 의해 직접환원 되지 않는 것으로 관찰되었다.