

X-선 회절법에 의한 LiCl 용융염 중의 Cs 및 Sr 화합물 연구

Study of Cs and Sr Compound in Molten LiCl by X-Ray Diffractometry

박양순

한국원자력연구소
대전광역시 유성구 덕진동 150번지

요 약

산화물 사용후핵연료를 재활용하기 위한 고온의 Direct Oxide Reduction 공정에서 알칼리족, 알칼리토족 및 란탄족 원소들은 양이온성이 강하여 금속으로 환원되지 않고 약 650 °C의 염화리튬 용융염 내에 남아 있는 것으로 알려져 있다. 용융염 내에 남아 있는 이들 원소들은 용매인 염화리튬, 반응 부산물인 산화리튬 또는 환원제인 리튬금속 등과 서로 반응하여 새로운 화학종을 형성할 수 있으며 이들은 다시 우라늄의 환원반응에 영향을 줄 수 있다. 이 원소들 중 고방사성 핵종인 Cs과 Sr이 초기의 산화물 형태에서 어떤 화학종으로 존재하는가를 규명하고자 X-회절법을 적용하였다. 측정결과 CsCl-2LiCl과 Sr₄OCl₆가 검출되었으므로 염화리튬 용융염 내에서 Cs₂O는 CsCl로, SrO는 그 양의 75%가 SrCl₂로 바뀌는 것을 확인할 수 있었다.

Abstract

In Direct Oxide Reduction process to reuse the spent PWR fuel, alkali metals, alkali earth metals and lanthanoid series are as cations in lithium chloride melted at 650 °C because they have too strong cationic character to be reduced by lithium metal. These cations can react with lithium chloride, lithium oxide or lithium metal in the melted lithium chloride salt to produce some new compounds and those products can affect the reduction of uranium. The chemical species of cesium and strontium of the radio active elements can change from oxide forms to another in the melted lithium chloride salt. X-ray diffractometry was applied to find the chemical species. CsCl-2LiCl and Sr₄OCl₆ were detected by X-ray diffractometer. As a result it was found that Cs₂O changed to CsCl and 75% of SrO changed to SrCl₂ in the melted lithium chloride salt.

1. 서론

사용후핵연료를 영구처분할 것인가 또는 그 속에 들어있는 핵분열성 물질을 재활용할 것인가 하는 문제는 각국의 원자력정책에 의해서 결정될 사항이다. 우리나라의 경우, 고준위 방사성폐기물 처분장을 확보하는데 따른 어려움뿐만 아니라 자원의 재활용이라는 측면과, 재처리시설을 보유하지 않겠다는 정부의 비핵화 선언 때문에 사용후핵연료 정책에 대한 입장을 보유하고 있는 실정이다.

그러나 사용후핵연료 내에 포함되어 있는 악티늄족원소들을 포함한 반감기가 긴 장수명 핵종들의 소멸처리가 주는 장점과 핵확산 저항성이 충분히 있다고 알려진 고온 용융염 공정의 특성 때문에 사용후핵연료의 관리 및 이용을 위한 연구와 장수명핵종 소멸처리를 위한 연구가 중장기 연구과제의 일환으로 수행되고 있다. 고온 용융염 공정은 습식재처리 기술인 PUREX 공정과 달리 플루토늄을 개별 분리하지 않는 공정으로 핵확산 저항성을 갖는 기술일 뿐만 아니라, 습식공정에 비해서 부차적인 폐기물을 줄일 수 있다는 장점도 제공하고 있다.

산화물 사용후핵연료를 재활용하기 위한 고온 용융염 기술은 Direct Oxide Reduction 공정으로부터 시작한다. 이 공정은 약 650 °C의 염화리튬 용융염에 산화물 사용후핵연료를 넣어 우라늄과 핵분열생성물들의 산화물을 리튬금속의 강력한 환원력을 이용하여 금속으로 직접 환원시키는 공정이다¹. 우라늄과 초우란 원소들 (Np, Pu, Am, Cm) 그리고 환원이 상대적으로 잘 되는 일부 원소들은 금속으로 환원되어 침전되고, 양이온 상태가 상대적으로 안정한 알칼리족, 알칼리 토족 및 란타늄족 원소들은 금속으로 환원되지 않고 염화리튬 용융염 내에 남아 있는 것으로 보고되고 있다².

용융염 내에 남아 있는 이들 원소들은 용매인 염화리튬, 반응부산물인 산화리튬 또는 환원제인 리튬금속 등과 반응하여 새로운 화학종을 형성할 수 있으며 이 생성물들은 또한 우라늄의 환원반응에 영향을 줄 가능성을 내포하고 있다. 이들 생성물들의 화학종을 규명하기 위한 연구가 일부 보고된 바 있으나³, 반응이 고온의 비활성 분위기에서 수행되어야 하는 관계로 폭넓은 연구가 수행되지 못한 실정이다.

본 연구에서는 환원이 상대적으로 어려운 이들 원소들 중 고방열 핵종인 Cs과 Sr이 초기의 산화물 형태에서 어떤 화학반응 경로를 거쳐 어떤 화학종으로 존재하는가를 X-선 회절법을 이용하여 규명하고자 하였다.

2. 실험 및 방법

실험에 사용된 시약은 Cs₂O (≥ 99%, 시약급, Aldrich), SrO (99.9%, 시약급, Aldrich), CsCl (≥ 99.9%, 시약급, Varlacoid chemical co.), SrCl₂(H₂O)₆ (99%, 시약급, Aldrich), LiCl (99.99%, 시약급, Aldrich), Li₂O (97%, 시약급, Aldrich)이었다. 각각의 시약들은 수분을 매우 잘 흡수하므로 400 °C의 furnace에서 1시간동안 건조시킨 후 사용하였다. 특히 SrCl₂(H₂O)₆는 61 °C에서 녹기 때문에 서서히 온도를 높이면서 건조시켰다. 각각의 시약들을 막자사발을 사용해 미세 분말로 만든 후 혼합기(SPEX 8000 Mixer/Mill)를 사용해 5분간 흔들어주어 균일하게 만들었다.

측정에 사용된 X-선 회절기(D5000 system, Siemens)의 X-ray source는 Cu tube이었고, 측정하기 위한 시료 홀더는 중심에 지름이 1 Cm, 깊이가 0.05 Cm인 원형 홈이 있는 평면 아크릴 판을 사용하였다.

실험에 사용된 시료들은 수분을 매우 잘 흡수하므로 측정하는 동안 수분에 노출되지 않도록 PBS tape(19 mm 너비, 3M co.)과 polyester film(6 μm 두께, STEINERFILM)으로 대기와 차단시켰다.

Ar 기체를 채운 Glove box 안에서 Cs₂O, SrO 각각을 LiCl와 혼합하여 몰(mole) 함량으로 10%가 되도록 하였다. 사용후핵연료 내에 존재하는 Cs₂O와 SrO의 함량이 1% 보다 작으나 X-선 회절기로 검출이 가능하도록 하기 위해 10%의 몰 함량이 되게 LiCl와 혼합하여 실험하였다. 혼합시료 일부를 취해 glassy carbon crucible에 담아 furnace에 넣고 700°C에서 2시간동안 가열하였다. 용융된 시료를 X-선 회절기로 측정할 때 피크세기(peak intensity)에 따라 측정속도를 0.02° /sec, 0.004° /sec, 0.002° /sec 등으로 조절하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. LiCl 용융염 내 Cs₂O의 화학적 거동

식 (1)은 cesium oxide가 lithium chloride 용융염에 용해되었을 때 일어날 것이라고 예상되는 반응식이다.

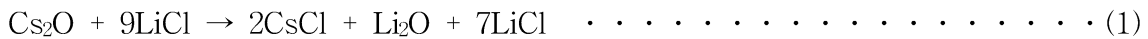
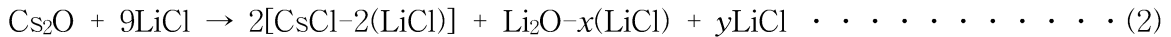


그림 1은 Cs₂O(몰 함량으로 10%)를 LiCl와 혼합하여 10% Cs₂O(몰 함량)를 만들어 700°C에서 2시간동안 용융후 냉각한 시료의 X-ray diffractogram이다. 그림에서 과량으로 존재하는 LiCl의 피크들이 보였다. 그러나 (1)의 식에서 예상했던 CsCl 피크와 Li₂O 피크가 보이지 않았으며 Cs₂O 피크 역시 검출되지 않았다. 반면에 기존의 XRD 패턴에 일치하지 않는 피크들이 나타났다. 그러므로 식 (1)에서 예상했던 생성물들 간의 또 다른 반응이 있을 것이라는 가정을 하고 생성물들을 몇 가지로 나누어서 섞은 후 용융하여 XRD 측정 결과를 검토하였다. Cesium chloride와 lithium oxide를 혼합하여 용융-냉각 후에 XRD 측정했을 때 이들은 서로 반응하지 않는 것을 확인하였으며, lithium oxide와 lithium chloride를 1:1 몰 비로 혼합하여 용융-냉각 후에 흥미로운 XRD 측정결과를 얻었다(그림 2). Lithium oxide와 lithium chloride 이외에 새로운 피크들이 검출되었다. Li, O, Cl로 구성된 결정구조라는 것 외에 아직 이 피크들에 대한 정보가 알려져 있지 않다. CsCl(13% 몰 함량)와 LiCl를 혼합-용융-냉각 후에 측정한 XRD 패턴은 그림 1에 나타난 패턴과 거의 흡사하였다. 그러므로 그림 1에서 알 수 없었던 피크들은 cesium chloride와 lithium chloride로 이루어진 것임을 확인할 수 있었다. 이때 cesium chloride와 lithium chloride의 비율을 다르게 하여 혼합-용융-냉각한 후 XRD 측정결과를 검토하여 화합물들의 조성비를 알고자 하였다. CsCl와 LiCl의 몰 비를 1:3으로 혼합하여 용융 후 XRD로 측정한 패턴은 과량의 LiCl가 반응하지 않고 남아있는 결과를 나타냈다. CsCl와 LiCl를

1:1의 몰비율로 혼합하여 용융한 결과는 전혀 다른 또 하나의 패턴을 나타냈다. 그림 3은 CsCl : LiCl의 몰 비율이 1:2일 때의 XRD 패턴으로 LiCl의 피크가 거의 없고 그림 1에 나타났던 피크들만이 검출되었다. 그러므로 그림 1에 나타난 피크들이 cesium chloride와 lithium chloride가 1:2의 비율로 이루어진 성분임을 확인하였다. 그림 4는 그림 1의 피크들을 모두 확인하여 나타낸 것이다. 식 (2)는 cesium oxide와 lithium chloride를 1:9의 몰 함량 비로 혼합하여 용융-냉각한 후에 XRD로 측정된 결과를 근거로 하여 나타낸 반응식이다.



반응식에 나타나있는 생성물들은 실온에서 측정된 결과를 근거로 한 것이므로 용융 상태에서의 조성과는 다를 것으로 생각된다. 그러나 cesium oxide가 lithium chloride 용융염에 용해되었을 때 cesium chloride로 바뀌는 것을 확인할 수 있었다. 생성된 cesium chloride가 홀로 존재하는지 혹은 chloride 착물로 존재하는지를 명확히 알기 위해서는 고온의 용융 상태에서 흡수분광기(absorption spectrophotometer)나 라만분광기(Ramann spectrometer)등을 사용하여 직접 측정해야 할 것으로 생각된다.

3.2. LiCl 용융염 내 SrO의 화학적 거동

식 (3)은 strontium oxide가 lithium chloride 용융염에 용해되었을 때 일어날 것이라고 예상된 반응식이다.



그림 5는 SrO(몰 함량으로 10%)를 LiCl와 혼합하여 Cs₂O를 용융했을 때와 마찬가지로 700°C에서 2시간동안 용융하여 냉각한 후에 X-선 회절기로 측정된 결과를 나타낸 것이다. 그림에서 과량으로 존재하는 LiCl의 피크들이 보이나 식 (3)에서 예상했던 SrCl₂ 피크와 Li₂O 피크가 보이지 않았으며 SrO 피크 역시 검출되지 않았다. 그와는 달리 Sr₄OCl₆ 화합물의 XRD 패턴과 Li₂O-LiCl에 의한 피크들이 검출되었다.

다음 반응식은 strontium oxide와 lithium chloride를 1:9의 몰 함량 비로 혼합하여 용융-냉각한 후에 X선 회절기로 측정된 결과를 근거로 하여 나타낸 식이다.



Strontium oxide가 고온에서 lithium chloride 용융염에 용해되었을 때 그 양의 75%는 strontium chloride로 바뀌는 것을 확인할 수 있었다. 즉, 사용후핵연료 중의 SrO는 700°C LiCl염에 용해되었을 때 SrO와 SrCl의 혼합물(1:3)을 생성함을 알 수 있었다. 이 조성의 화합물이 냉각되면서 Sr₄OCl₆ 결정을 형성하는 것으로 보인다.

4. 결 론

Cs₂O을 LiCl와 1:9 몰비로 혼합하여 용융(700℃, 2시간)하여 냉각한 후 X-ray diffractometer로 측정하였을 때 CsCl·2(LiCl)이 검출되었다. 그러므로 고온의 LiCl 용융염에서 Cs₂O는 CsCl로 바뀌는 것을 확인할 수 있었다.

SrO을 LiCl과 1:9 몰비로 혼합하여 용융(700℃, 2시간)하여 냉각한 후 X-ray diffractometer로 측정하였을 때 Sr₄OCl₆이 검출되었다. 그러므로 고온의 LiCl 용융염에서 SrO는 그 양의 75%가 SrCl₂로 바뀌는 것을 확인할 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부의 원자력연구 개발사업의 일환으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. J. J. Laidler, *American Nuclear Society*, p188 (1994).
2. C. S. Eberle, *Nuclear Technology*, 128, p341 (1999).
3. S. M. Toth, L. K. Felker, R. D. Hunt, R. R. Brunson, *Sci. and Tech.*, 28, p781 (1993).

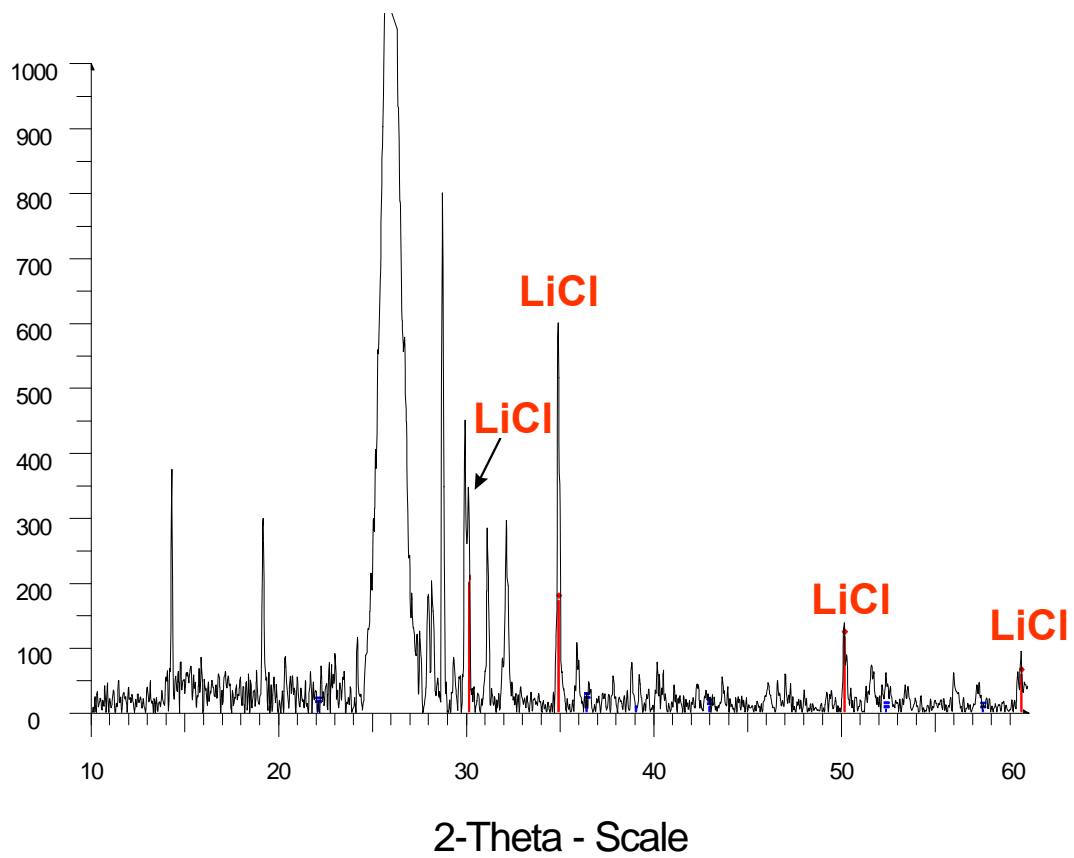


Fig. 1. X-ray diffractogram of the melted sample of Cs_2O 10 mole % (in LiCl)

Melted condition : 2 hr. at 700 °C.

X-ray source : Cu tube, current : 40 mA, voltage : 40 kV

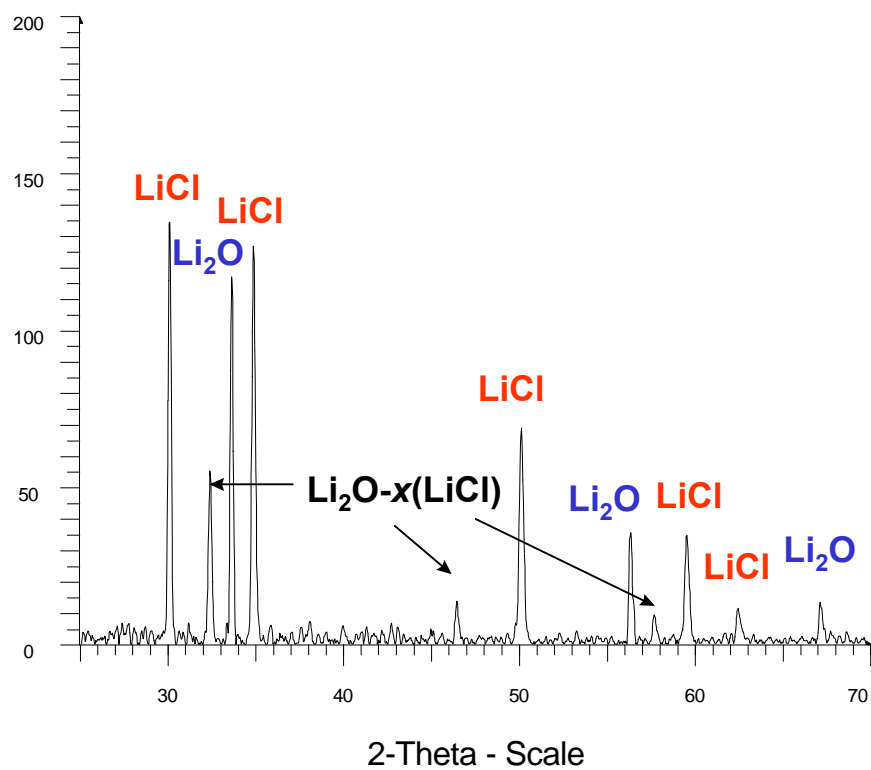


Fig. 2. X-ray diffractogram of the melted sample of 1Li₂O : 1LiCl mixture

Melted condition : 2 hr. at 700 °C.

X-ray source : Cu tube, current : 40 mA, voltage : 40 kV

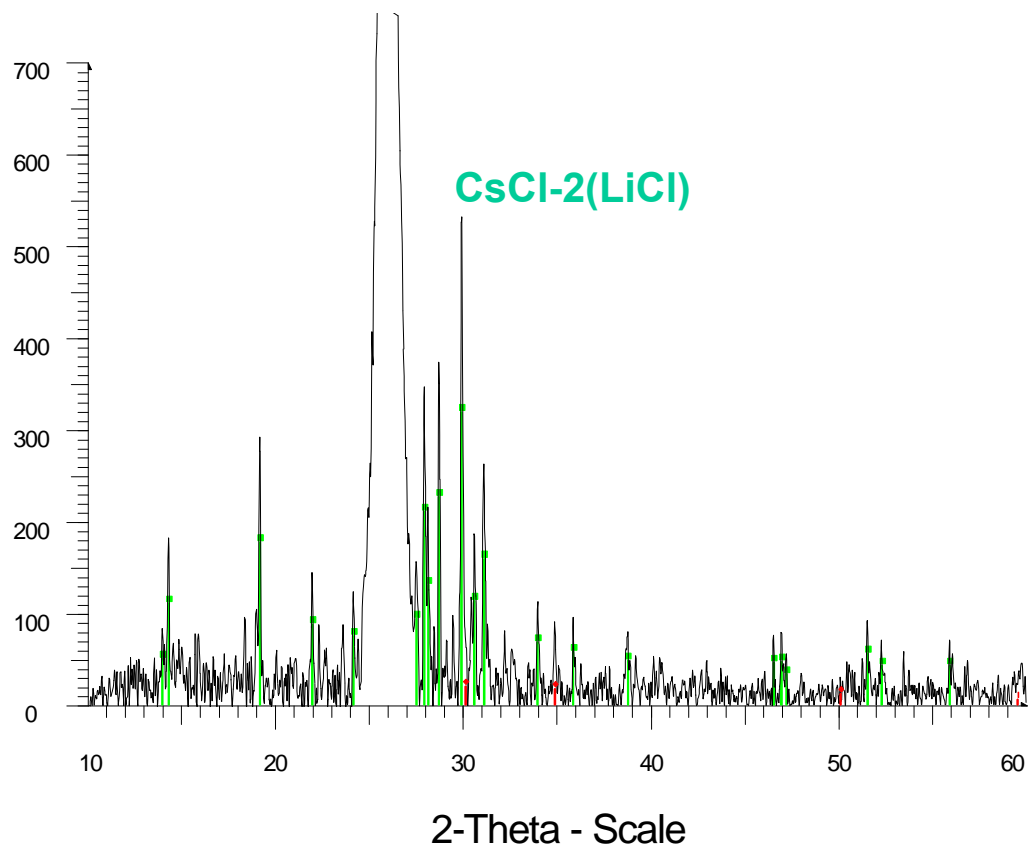


Fig. 3. X-ray diffractogram of the melted sample of 1CsCl : 2LiCl mixture

Melted condition : 2 hr. at 700 °C.

X-ray source : Cu tube, current : 40 mA, voltage : 40 kV

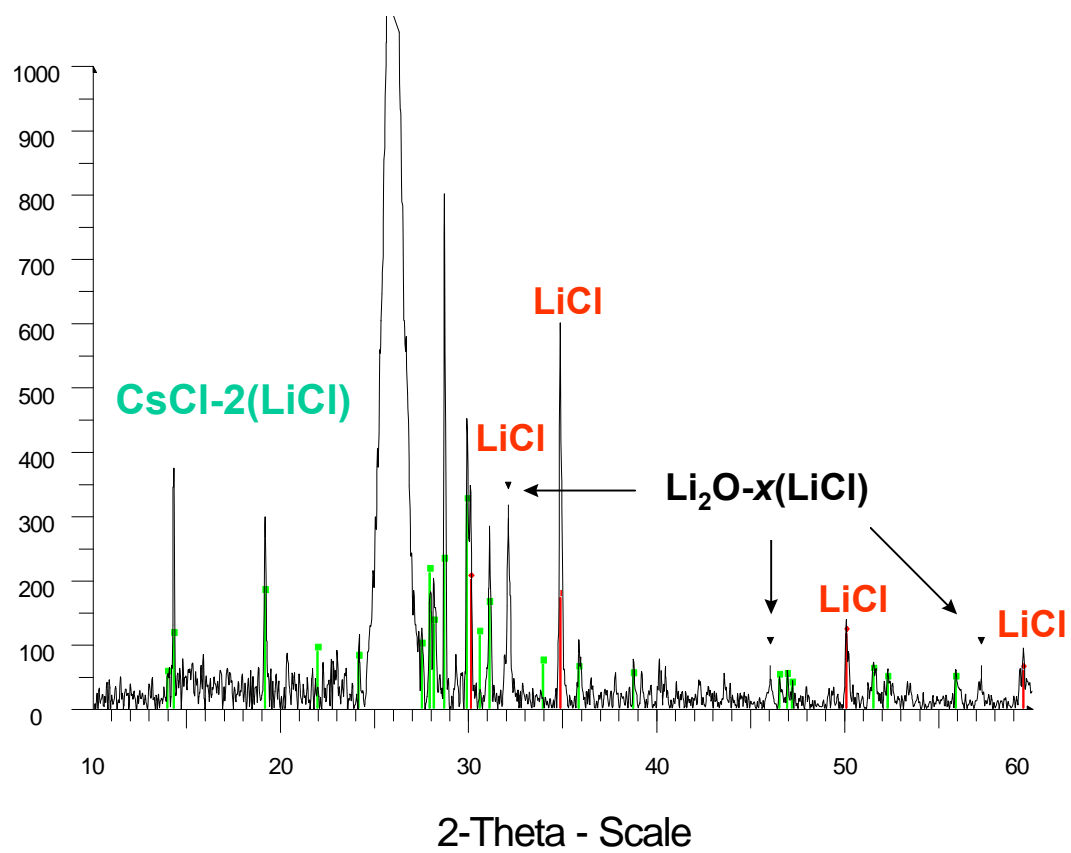


Fig. 4. X-ray diffractogram of the melted sample of Cs₂O 10 mole % (in LiCl)

Melted condition : 2 hr. at 700 °C.

X-ray source : Cu tube, current : 40 mA, voltage : 40 kV

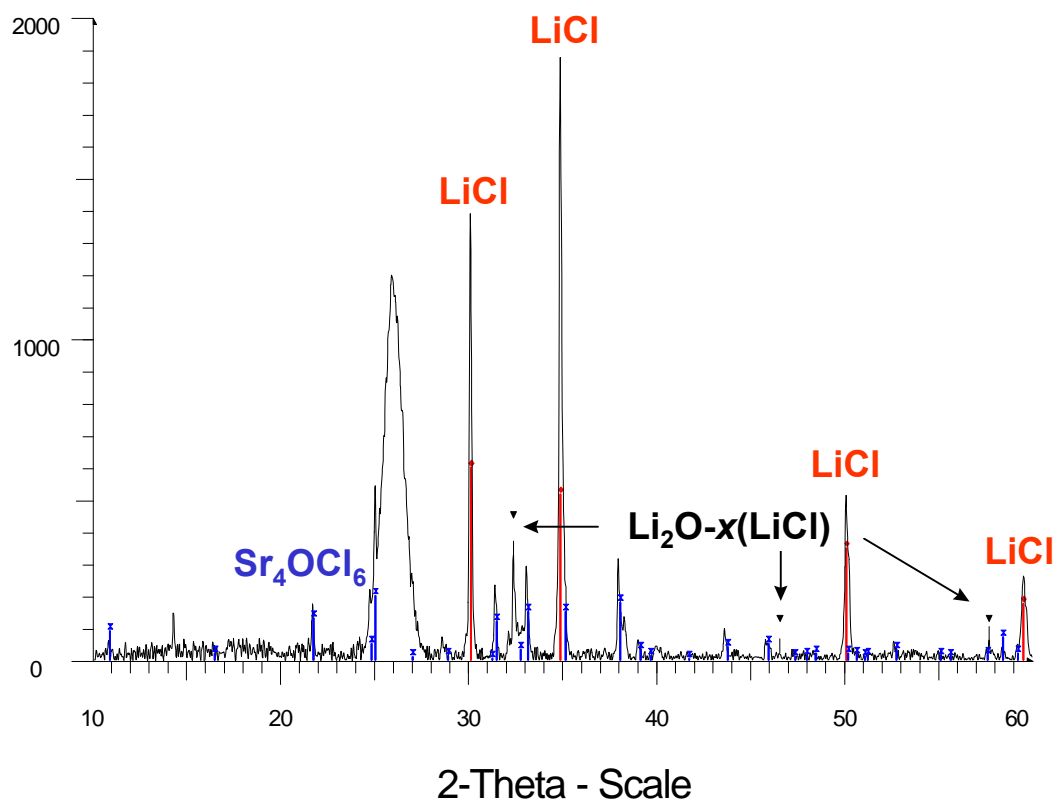


Fig. 5. X-ray diffractogram of the melted sample of SrO 10 mole % (in LiCl)

Melted condition : 2 hr. at 700 °C.

X-ray source : Cu tube, current : 40 mA, voltage : 40 kV