

FLINAK 불화물 용융염 내에서 스트론튬 이온의 전해 특성

Electrolytic Characteristics of Strontium Ion in the FLINAK Fluoride Melt

심준보, 안병길, 권상운, 김응호, 이병직, 유재형
한국원자력연구소
대전광역시 유성구 덕진동 150

요 약

고체 몰리브덴 전극을 사용한 Cyclic voltammetry 실험으로부터 LiF-NaF-KF 용융염 내에서 스트론튬 이온의 전기화학적 산화-환원 반응이 비가역적으로 일어남을 알았다. CV실험 결과를 기초로 스트론튬 이온의 FLINAK 용융염 내에서의 확산계수 및 반응 속도론적 인자를 계산하여 구하였다. 또한 액체 납 음극을 사용한 전해환원 실험을 통해 FLINAK 용융염으로부터 스트론튬 이온이 제거되었음을 Cyclic voltammetry 측정방법을 적용하여 즉시 확인할 수 있었으며 재현성이 좋은 것으로 나타났다. 액체 납음극에서 스트론튬 이온의 전해환원에 의해 생성되는 석출물은 스트론튬-납 사이에 금속간화합물을 형성하는 것으로 파악하였다.

Abstract

It was found that in the LiF-NaF-KF molten salt the electrochemical oxidation-reduction reaction of strontium ion takes place irreversibly as the results of cyclic voltammetry experiment using Mo working electrode. From these CV results the diffusion coefficient and kinetic parameter of Sr ion in the FLINAK melt were obtained. Also, it was confirmed that removal of Sr from the FLINAK melt was feasible using electrolytic reduction of Sr ion on liquid lead cathode by means of in-situ CV measurement which gives a good repeatable result. The deposit produced by electrolytic reduction of Sr would be Sr-Pb intermetallic compound.

1. 서 론

용융염을 전해질로 사용하는 전해기술은 이미 알루미늄 제조를 비롯한 여러 종류의

금속의 제조에 응용되어 왔다. 최근에는 신소재에 관한 연구개발이 활발한 가운데 기능재료로서 용융염이나 액체금속 등에 관심이 모아지고 있으며 세계 여러 나라에서 이에 대한 연구가 꾸준히 수행되고 있는데, 원자력 분야, 연료전지 발전, 전력저장 2차 전지, 축열 매체 등과 같이 다양한 분야에서 이들의 응용이 기대되고 있다.

고준위폐기물 속에 포함되어 있는 장수명핵종은 그 방사능이 수십만 년간 유지된다. 따라서 장수명핵종을 포함하고 있는 폐기물은 영구 처분장에 폐기한 후에도 잠재된 방사능의 위험성으로 인해 일반대중의 보건을 위해 환경 감시활동 등을 비롯한 상당히 오랜 기간 동안에 걸쳐 지속적인 안전관리가 요구된다. 이러한 문제를 근본적으로 해결할 수 있는 방법은 바로 고준위폐기물에 함유되어 있는 장수명핵종의 소멸처리이다. 장수명핵종은 핵변환 시스템에서 소멸처리할 경우 반감기가 짧은 단수명이나 안정 핵종으로 바뀌어 방사능의 위해도 및 지속기간이 대폭 줄어 안전관리의 부담을 경감시켜 줄 수 있다. 이와 같은 방사성폐기물의 위험성으로부터 환경보호나 대민 수용성 개선 등의 효과가 기대되기 때문에 소멸처리를 위한 관련 요소기술이 해외 원자력 선진국들을 중심으로 활발하게 연구 개발되고 있다[1~6]. 최근에 특히 양성자 가속기-미임계로 복합 시스템을 이용한 마이너 악티나이드 (넵튬, 아메리슘 및 큐륨) 핵종변환 기술에 많은 관심이 집중되고 있다[1,2].

장수명핵종 전환과정 중 전해정련 단계에서 발생될 수 있는 LiF-NaF-KF (FLINAK) 등의 불화물 폐용융염은 그 속에 남아있는 고방열 및 고방사능의 세슘이나 스트론튬이 누적될 경우 조업온도의 제어를 곤란하게 하므로 용융염의 재사용이 어렵다[7]. 이와 같은 고방열 원소를 용융염으로부터 제거시키면 폐용융염의 재활용에 의한 경제성 향상이나 2차 폐기물인 용융염의 발생량을 감축시킬 수 있다. 불화물 폐용융염은 제올라이트 등과 같은 실리카 재료로 구성된 흡착제와 강한 반응성을 갖는 것으로 알려져 있어 흡착처리가 곤란하여 처리기술의 선택을 어렵게 만든다. 따라서 본 연구의 목적은 흡착 이외의 처리방법에 대한 기초연구로서 전해에 의한 불화물 폐용융염으로부터 스트론튬을 제거하여 용융염의 재생 가능성을 확인하는데 있다.

본 연구에서는 Cyclic voltammetry (CV) 방법을 이용하여 FLINAK 불화물 용융염 내에서 스트론튬의 전기화학적 산화-환원 거동을 조사하였다. 이 CV 결과로부터 스트론튬의 산화-환원 반응에 대한 이동 전자수 및 확산계수를 구하였다. 또한 액체 납음극을 사용한 전해환원 실험을 통해 스트론튬의 제거 거동을 살펴보았다.

2. 실험

용융염과 액체 납음극이 담긴 도가니 및 전극류가 포함된 전해조 용기의 개략도를 Fig. 1에 나타내었다. 용융염을 넣는 도가니 (내경 42mm, 높이 60mm)는 고밀도, 고순도의 알루미늄 재료로 된 것이다. 전해 환원시킨 금속을 안전하게 취급하고 불순물이 없는

용융염을 준비하기 위하여 산소 및 수분 농도가 낮게 유지되는 불활성 분위기의 글로브 박스 내부에서 모든 실험을 하였다. 전해실험에 사용한 Potentiostat은 모델 WAT-100 (국내 원아텍사 제품)이었다. 실험에서 측정된 데이터의 연속적인 수집, 저장 및 Potentiostat의 제어용으로 개인용 컴퓨터를 사용하였다.

FLINAK 불화물 용융염 (LiF-NaF-KF; 조성비 46.5 : 11.5 : 42 mol%)의 제조에는 LiF (99.9%), NaF (99.99%), KF (99%) 및 SrCl₂ (99.5%) 등의 시약을 사용하였으며 모두 Alfa Aesar사 제품이다. 이들 시약은 사용하기 전에 아르곤가스 연속흐름 조건 하에서 온도 370 °C로 약 12시간 건조시켰다. 스트론튬의 용융염 내 농도는 약 0.3 mol%가 되도록 첨가하였다. 전해실험은 용융염의 온도를 500 °C로 유지한 상태에서 행하였다. 글로브박스 및 전해조 용기의 내부는 고순도 (99.99% 이상) 아르곤 가스를 공급하여 불활성 분위기를 유지하였다. 가스는 Molecular sieve 흡착제가 충전된 소형 칼럼을 통과시켜 미량의 함유 수분을 제거하였다.

작업전극으로 사용한 고체전극은 순도 99.95%, 직경 1mm 몰리브덴선 (Alfa Aesar사 제품)이며 용융염에 노출된 길이는 약 13mm이었다. 전해환원 실험에 사용한 액체 작업전극은 순도 99.9%, 직경 0.5mm 이하인 납구슬 (shot; Aldrich사 제품)을 알루미늄 도가니 속에서 용융시켜 준비하였다. 상대전극은 순도 99.97%, 직경 1mm 백금선 (희성금속 제품)을 사용하였으며, 용융염에 노출된 길이가 14mm인 나선형 모양이다. 기준전극은 순도 99.7%, 직경 3mm 니켈봉 (Nilaco사 제품)이며 용융염에 노출된 길이는 15mm이다. 전해실험 전에 항상 전극의 표면을 깨끗하게 준비하기 위해 미세한 사포로 연마하여 이물질을 제거하였다. 실험 중 용융염 표면 위에 생성될 수 있는 도전성 부유물에 의한 전기적 단락을 방지하기 위해 모든 전극은 알루미늄 튜브 속에 삽입시켜 용융염 표면에서 전기 절연이 이루어지도록 하였다.

Cyclic voltammetry 실험은 FLINAK 용융염 속에 전극표면이 깨끗하게 처리된 작업전극, 상대전극 및 기준전극을 삽입하고 전위창, 0.2~-2.0V (vs. 니켈 기준전극)의 범위에 걸쳐 전위 주사속도를 변화시켜 가면서 전류-전압 곡선을 얻었다. 사용한 전위 주사속도 (scan rate)는 5, 10, 20, 50, 100, 200, 300mV/s 이었다[7,8].

스트론튬을 액체 납음극 속에 전해 석출시키기 위하여 도가니의 하부에 액체 상태의 납 풀(pool)을 만들었으며, 액체음극이 용융염과 접촉하는 표면적은 약 14cm²이었다. 액체 납음극에 대한 전원 연결은 외경 1mm인 니켈선을 사용하였다. 용융염 속에서 이 봉의 표면에서 일어나는 전극반응을 방지하기 위해 외경 4mm의 알루미늄 튜브 속에 봉을 넣어 튜브의 끝에 봉을 노출시켜 액체 음극과 전기접촉이 이루어지도록 하였다. 전해환원 실험은 정전위 전해 방법을 적용하였다. 일정시간 동안 전류를 흐르게 한 뒤 용융염으로부터 용질의 제거상태를 확인하기 위해 액체음극 상부의 용융염에 대해 Cyclic voltammetry 측정을 하였으며, 동일한 주사속도 조건에서 전해 전·후의 CV피크 크기 변화를 비교하였다. 니켈판으로 만든 교반기 이용하여 전해실험 중 용융염과 액체 납음극

을 교반하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. FLINAK 용융염의 Cyclic voltammetry

(가) 순수 FLINAK 용융염의 CV

Fig. 2에 전해실험 후 꺼낸 전극류와 도가니에 남은 용융염의 상태를 보여주는 사진을 실었다. 용질이 첨가되지 않은 순수한 FLINAK 용융염의 Cyclic voltammetry 실험결과를 Fig. 3에 나타내었다. 전위창, 0.2 ~ -2.0 V (vs. Ni 기준전극)의 범위에 걸쳐 전위 주사속도를 5, 20, 50, 100, 200 mV/s 등으로 변화시켜 가며 전류-전압 곡선을 얻었다. FLINAK 용융염의 분해전위는 전위 주사속도의 변화에 상관없이 니켈 기준전극에 대해 약 -1.8V로 측정되었다. 불순물의 피크는 0 V부터 용융염의 분해전위 (-1.8 V)까지에 걸쳐 나타나지 않았으며 이 범위에서 CV 피크는 평평한 모양이었다. 이 CV 결과로부터 실험한 FLINAK 용융염은 불순물을 포함하지 않은 매우 깨끗한 상태임을 확인할 수 있었다. -1.8 Volt 이후의 전위에서는 용융염 매질 자체의 분해로 인해 거의 직선적으로 전압의 증가에 따른 전류 증가가 관찰된다.

(나) FLINAK 내 스트론튬의 CV

Fig. 4(a)는 스트론튬을 0.3 mol% 첨가시킨 FLINAK 용융염의 전위창, 0~-2.0 V (vs. Ni-기준전극) 범위에 대한 CV 결과이다. Fig. 4(b)는 전위창 0~-2.1 V에 대해 동일한 방법으로 얻은 결과이다. 전위창 0~-2.1 V (Fig. 4,b)에서 볼 수 있었던 FLINAK 용융염의 분해에 해당되는 피크가 사라졌음을 알 수 있다. 스트론튬이 함유된 FLINAK 용융염은 환원피크에서 용융염 자체의 분해전위 (Fig. 4,b)가 주사속도의 증가에 따라 점점 더 증가하고 있으며, 산화피크에서도 주사속도가 증가함에 따라 낮은 전위범위 쪽으로 산화피크의 폭이 점점 넓게 확장되는 모습으로 나타났다. 그리고, 전위 주사속도의 증가에 따라 산화피크 및 환원피크의 전위차가 점차 증가되는 거동을 보여주었다. Table 1에는 각 전위 주사속도에서 나타나는 환원피크 전위를 실었다. 주사속도가 5, 20, 50, 100, 200 및 300 mV/s 등으로 증가함에 따라 환원피크 전위도 -1.661, -1.699, -1.744, -1.808, -1.914 및 -2.030 Volt로 각각 이동되었다. 따라서, FLINAK 내에서 스트론튬의 전기화학적 산화-환원 반응은 비가역적으로 일어나는 것으로 판단된다. 고체 몰리브덴 전극을 사용한 스트론튬의 전해 환원 및 산화반응은 다음 반응식과 같이 일어난다.

o 음극 환원반응:



o 양극 산화반응:



3-2. FLINAK 내 스트론튬의 확산계수

여러 가지 전위 주사속도에서 고체 폴리브덴 전극을 사용하여 측정된 스트론튬의 CV 피크로부터 음극 피크전위 (E_p), 반피크 전위 ($E_{p/2}$)를 Table 1에 나타내었다. 이 비가역 반응계의 평균 속도인자 (kinetic parameter)를 아래 식으로부터 구할 수 있었으며 그 결과도 Table 1에 실었다.

$$\Delta E_p^{ir} = |E_p - E_{p/2}| = (1.857RT)/(\alpha n_a F) = 0.1237/\alpha n_a \quad (3)$$

이렇게 구한 스트론튬 환원피크의 평균 속도인자 αn_a 는 0.385이었다. 한편, 전해환원에 의한 반응 생성물이 스트론튬 금속이고 용융염에 쉽게 용해되지 않는 난용성이며 가역적 반응인 경우에는 아래와 같은 식을 적용하여 이동 전자수를 얻는다.

$$\Delta E_p^{rev} = |E_p - E_{p/2}| = (0.774RT)/(nF) = 0.0516/n \quad (4)$$

이 식에 의해 구한 이동 전자수도 Table 1에 함께 수록하였는데 매우 작은 값을 보여 FLINAK 용융염 내 스트론튬의 반응은 역시 가역 반응계가 아님을 확인할 수 있었다.

또한, 온도 500°C에서 FLINAK 용융염 내 스트론튬의 확산계수를 전위 주사속도 변화에 따른 CV실험 결과로부터 계산에 의해 구하였다. 본 실험에서 사용한 폴리브덴 고체 전극에서는 전해환원 반응에 의해 생성된 석출물의 용해성이 거의 없다고 보고 확산계수의 계산에 다음 식을 적용하였다.

$$i_p = 0.6105 \times 10^{-3} [(\alpha n_a F)^{3/2} A D^{1/2} C^* \nu^{1/2}]/(RT)^{1/2} \quad (5)$$

여기서, i_p 는 피크전류, A 는 작업전극의 표면적, D 는 용질 이온의 확산계수, C^* 는 벌크 용융염상 용질의 농도이고 ν 는 전위 주사속도이다. 이와 같이 구한 스트론튬의 확산계수 값은 약 1.8×10^{-5} (cm²/s)인 것으로 계산되었다. 또한 여러 가지 주사속도 범위에 걸쳐 측정된 전위 주사속도의 제곱근에 대한 피크전류 변화의 관계를 살펴보았는데, 피크전류가 주사속도의 제곱근에 잘 비례하는 것으로 나타났다. 그러므로 고체 폴리브덴 전극의 표면에서 일어나는 스트론튬의 산화-환원 반응은 확산에 의해 지배된다고 말할 수 있다.

3-3. FLINAK 내 스트론튬의 전해환원

Fig. 5~6에는 정전위 전해 및 선형 전위주사 (linear sweep voltammetry) 방법에 의

한 스트론튬 이온의 전해 실험한 결과를 나타내었다. Fig. 5는 0 Volt에서부터 -2.1 Volt 까지 주사속도 50 mV/s에서 액체 납음극에 대해 선형 전위주사 방법 (LSV)으로 얻은 것이다. -1.2 Volt 이후부터 전압의 증가에 따라 응답전류가 선형적으로 증가함을 관찰할 수 있었다. 이와 같은 LSV 결과를 토대로 환원전위 약 -1.6 ~ -2.0 Volt에서 정전위 전해 실험한 결과의 한 예를 Fig. 6에 나타내었다. 인가전위 -1.8 V에서 전해시작 초기에 -120 mA 정도를 나타내다가 400초 이후부터 선형적으로 점차 감소하여 1시간 후에는 약 -20 mA로 크게 저하되었다.

Fig. 7는 정전위 전해실험 후 용융염으로부터 스트론튬의 제거를 확인하기 위해 측정 한 CV 결과이다. 전해환원 전에 나타났던 스트론튬의 산화-환원 피크전류 (피크번호 1)가 전해 후에는 크게 감소되었음 (피크번호 2)을 볼 수 있다. 또한 용융염 시료의 분석 결과도 이를 뒷받침한다. 이와 같은 액체 납음극에서의 스트론튬의 제거는 아래와 같이 일어나는 비가역적 스트론튬의 환원반응에 의해 스트론튬-납 사이의 금속간화합물 (inter-metallic compound)을 형성하기 때문인 것으로 추측된다[9].



스트론튬의 불화물 (SrF_2) 생성자유에너지 값 (1000K에서 각각 124.7 kcal/equiv. F)은 용융염을 구성하는 불화물 (LiF, NaF, KF)의 생성자유에너지 값 (1000 K에서 104~124 kcal/equiv. F)과 거의 유사하다. 본 연구에서의 실험결과 납(Pb)과 같은 액체음극을 사용하여 전해 환원시킬 경우 폐용융염으로부터 스트론튬의 제거가 가능함을 확인할 수 있었다. 불화물 용융염 계에서 전해환원에 의한 스트론튬의 제거는 액체음극 내에서 SrPb_3 와 같은 납-스트론튬 금속간화합물을 형성함으로써 생성자유에너지 값을 저하시키고, 따라서 스트론튬 불화물의 용융염 내에서 표준 분해전압 (E^0)을 저하시키는 데 기인하는 것으로 판단된다.

4. 결론

불화물 용융염 계에서의 스트론튬 이온의 전기화학적 산화-환원 거동 및 회수 가능성 등을 조사하기 위하여 고체 금속전극 및 액체 납전극을 사용하여 Cyclic voltammetry 및 정전위 전해실험을 하였다.

고체 몰리브덴 전극을 사용한 CV 실험으로부터 FLINAK 용융염 내에서 스트론튬 이온의 전기화학적 산화-환원 반응은 비가역적으로 일어남을 알았다. CV 실험 결과로부터 스트론튬 이온의 FLINAK 용융염 내에서의 확산계수 및 반응 속도론적 인자를 계산하여 구하였다. 또한 액체 납 음극을 사용한 전해환원 실험을 통해 FLINAK 용융염으로부터 스트론튬 이온이 제거되었음을 Cyclic voltammetry 방법을 적용하여 즉시 확인할 수 있

었으며 재현성이 좋은 것으로 나타났다. 액체 납음극에서 스트론튬 이온의 전해환원에 의해 생성되는 석출물은 스트론튬-납 금속간 화합물을 형성하는 것으로 파악하였다.

참고문헌

1. LANL, *Proc. of ATW Meeting*, Nov. 7-8, 1996 (1996).
2. US DOE, DOE/RW-0519, Oct. 1999 (1999).
3. M.A. Williamson, *Proc. GLOBAL 95*, 1147-1153 (1995).
4. CEA, PG-DRRV/Dir/00-92, Edited by Reprocessing and Vitrification Research Department(DRRV), Fuel Cycle Division(DCC), CEA (2000).
5. L. Burris, R. Steunenberg and W. Miller, *AIChE Symp. Ser.*, 83 (No.254), 135-142 (1987).
6. Z. Tomczuk et al., *J. Electrochem. Soc.*, 139, 12 (1992).
7. Clayton, F.R., G. Mamantov, and D.L. Manning, *J. Electrochem. Soc.*, 121, 86-90 (1974).
8. D.K. Gosser, *Cyclic Voltammetry: Simulation and Analysis of Reaction Mechanisms*, VCH Pub. (1993).
9. M. Matsumiya et al., *J. Nucl. Sci. Tech.*, 35, 137-147 (1998).

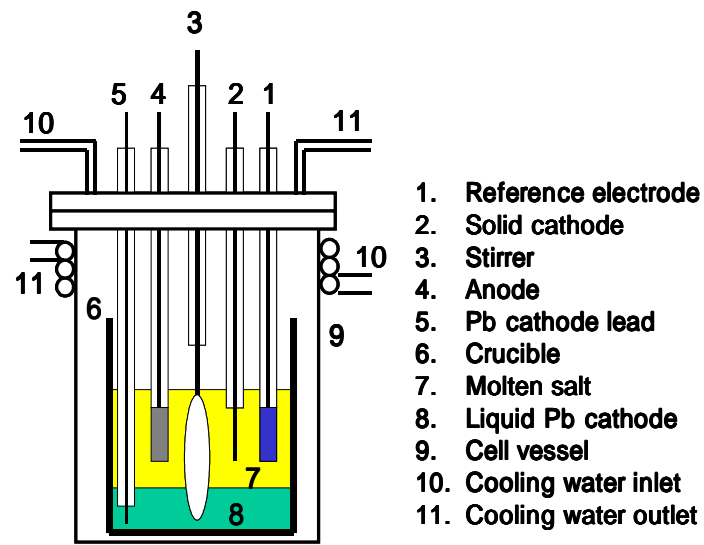


Fig. 1 Schematic diagram of the electrolysis cell for removal of Sr ion from spent fluoride salt.



(a)

(b)

Fig. 2 Photograph of the electrodes, stirrer blade, salt sample, and FLINAK salt in an alumina crucible after electrolysis.

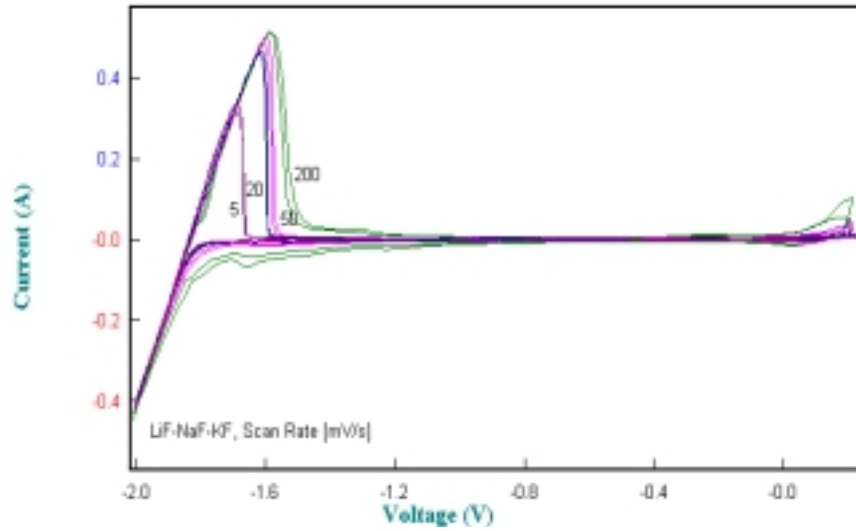
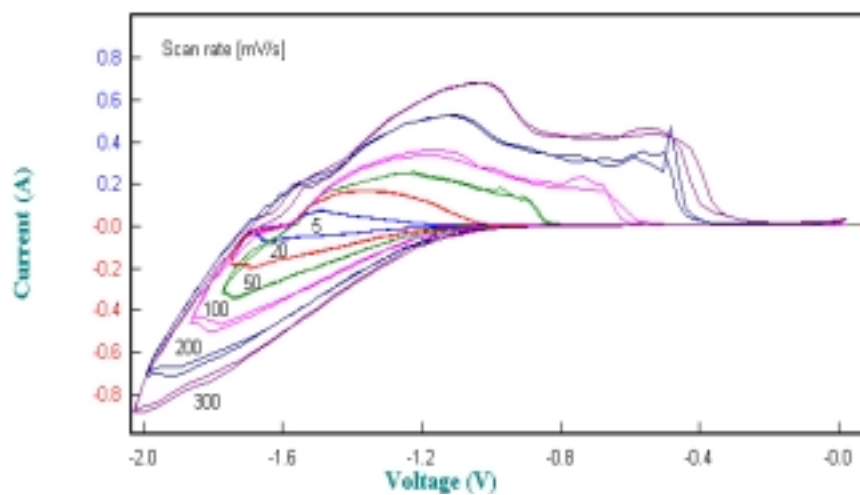


Fig. 3 Cyclic voltammogram of the Mo electrode in the pure LiF-NaF-KF eutectic melt at 500°C. Scan rate = 5, 20, 50, 200 $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$

Table 1 Effect of potential scan rate on cathodic peak potential ($E_{p,c}$) and half-peak potential ($E_{p/2,c}$) Sr with the Mo electrode in the LiF-NaF-KF at 500°C.

Scan rate [mV/s]	$E_{p,c}$ [V]	$E_{p/2,c}$ [V]	n	αn_a
5	-1.661	-1.393	0.19	0.46
20	-1.699	-1.439	0.20	0.48
50	-1.744	-1.460	0.18	0.44
100	-1.808	-1.473	0.16	0.37
200	-1.914	-1.501	0.13	0.30
300	-2.030	-1.537	0.11	0.26

(a)



(b)

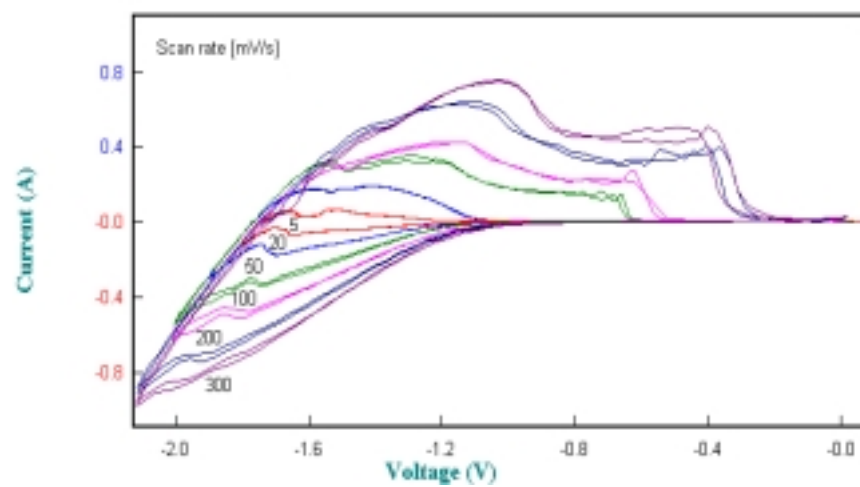


Fig. 4 Cyclic voltammogram of Sr ion with the Mo electrode in the LiF-NaF-KF melt at 500°C. Potential window: (a) 0~-2.0V, (b) 0~-2.1V. Scan rate = 5, 20, 50, 100, 200, 300 $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$

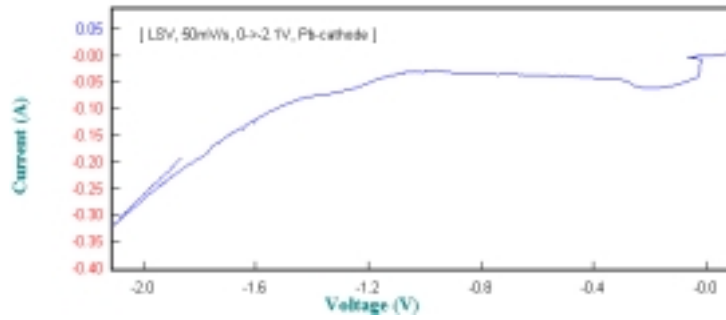


Fig. 5 Linear sweep voltammogram of Sr with the liquid Pb electrode in the LiF-NaF-KF melt at 500°C. Scan rate : $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

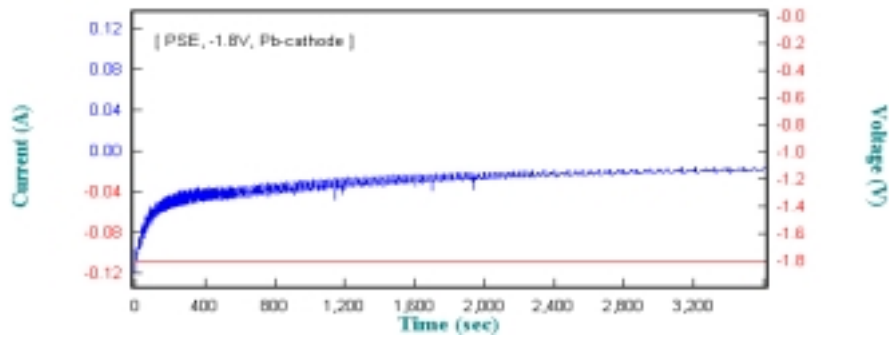


Fig. 6 Potentiostatic electro-reduction of Sr with the liquid Pb electrode at cathodic potential, -1.8V in the LiF-NaF-KF melt at 500°C.

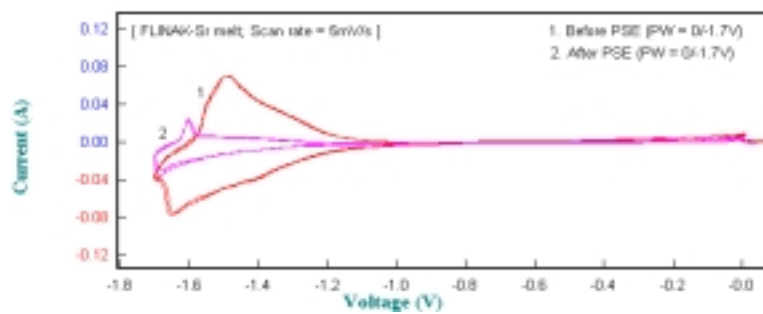


Fig. 7 Cyclic voltammograms before(1) and after(2) potentiostatic electrolysis of Sr ion in the LiF-NaF-KF melt at 500°C. Scan rate : $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$