

## 모세관 및 Wheatstone bridge 이용 용융염 전기전도도 측정 연구

김종윤, 배상은, 김대현, 연세원, 송규석

한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 대덕대로 989번길 111

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

### 1. 서론

파이로 공정기술 개발과 관련하여 고온 용융염의 특수 환경 하에서 사용후핵연료에 포함되어 있는 다양한 란타나이드 및 악티나이드의 화학적 거동에 대한 이해를 위하여 분광학적, 전기화학적 측정기술에 대한 다양한 연구가 이루어져 왔다 [1]. 하지만, 화학 연구뿐만 아니라 공정 설계를 위하여 필수적으로 요구되는 물성 측정기술에 대한 국내의 연구는 상대적으로 매우 취약하다. 용융염 공정과 관련하여 요구되는 물성 중 대표적인 것으로는 점도, 전기전도도, 밀도, 녹는점, 용해도 등이 있다.

용융염 매질에서의 전기전도도는 400도 이상의 고온에서도 안정하게 작동할 수 있도록 전극 및 전극 시스템을 구축하여야 한다. 기존의 상용제품은 대부분 300 °C 미만에서 전기전도도를 측정할 수 있도록 테프론 등으로 이루어져 있기 때문에 전극 지지체의 재질은 알루미늄, 유리, 석영 등 고온에서 견딜 수 있는 물질을 사용해야 한다. 하지만, 유리 등은 용융염 조건에서 화학반응에 의한 변화가 생길 수 있으므로 주의하여야 한다.

파이로 공정에서 다루고 있는 용융염 내에는 다양한 종류의 악티나이드 및 란타나이드 원소가 다양한 산화상태의 이온으로 존재하기 때문에 전기전도도를 정확히 측정하기 위하여 측정 시스템 고유의 용기상수(cell constant)를 정확히 결정하여야 한다. 하지만, 직류를 사용하거나, 전극의 표면적이 낮을 경우에는 분극(polarization)에 의한 영향을 고려해야 한다. 따라서, 아르곤 환경의 글러브박스 내 고온의 용융염에 대하여 용액의 저항만을 선택적으로 측정하기 위하여 특별히 고안된 전극 설계가 요구된다.

### 2. 본론

#### 2.1 실험

측정에 사용된 용융염 시료는 99.99%의 고순도 염화리튬(LiCl)/염화칼륨(KCl) 공융혼합물을 시그

마-알드리치사로부터 구입하여 별도의 정제를 거치지 않고 바로 사용하였다.

전기전도도 측정셀은 그림 1과 같이 백금전극을 포함하는 모세관 전극, 휘트스톤브릿지(Wheatstone bridge)로 이루어져 있고, 휘트스톤브릿지를 사용하여 용액 중의 저항(R)을 측정하고, 전극 사이의 거리(L)와 전극 표면적(A)를 고려한 아래의 식 (1)의 관계에 따라 비전도도(specific conductivity)를 결정하였다.

$$\kappa = \frac{1}{R} \times \frac{L}{A} = \frac{\text{cell constant}}{R} \quad (1)$$

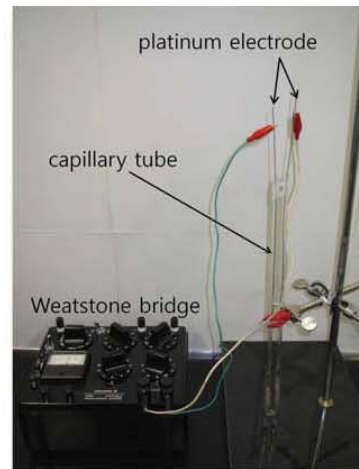


Fig. 1. Electrical conductivity measurement system composed of Wheatstone bridge and capillary electrode system.

그림 1의 유리 모세관 측정용기는 길이 38cm의 U자형 관의 유리관을 모세관(내경 1.5mm, 외경 6.5mm, 길이 6cm)과 유리세공에 의해 용접하여 제작하였다. 분극에 의한 영향을 적게 하기 위하여 표면적이 큰 전극을 사용하는 것이 바람직하기 때문에 그물망 형태의 백금망(platinum mesh)을 백금선(platinum wire)에 연결하여 전극 표면적의 변화가 전기화학 셀의 저항에 미치는 영향을 최소화할 수 있도록 하였다. 백금망은 모세관

입구에 접촉하도록 배치하고, 용융염 용액시료는 백금망 위 1 cm 정도 위까지 올 수 있도록 시료의 양을 조절하였다.

각 모세관 전극 시스템의 용기상수 결정을 위하여 비전도도를 정확히 알고 있는 염화칼륨(KCl) 수용액을 농도별로 제조하고, 식 (1)의 저항을 측정하였다. 실제 용융염 시료에 대해서는, 전기로가 장착되어 있는 고온의 용융염 전기전도도 측정용 글로브박스(glove box) 시스템을 구축하였고, 글로브박스 내부의 압력은 1 atm 정도 수준으로 제어하고, 산소와 수분의 영향을 최소화시키기 위하여 글로브박스 및 전기화학 측정셀 내의 수소 및 수분의 농도는 고순도 알콘기체를 사용하여 0 ppm이하로 관리하였다 [2]. 고온 전기로 내부에 시료를 장착할 수 있는 철재 스탠드를 삽입하고, 백금망/백금선과 유리모세관으로 이루어져 있는 전기전도도 측정셀에 용융염 시료를 투입하고 500도의 고온에서 모두 녹인 후 측정하였다.

2.2 결과 및 논의

문헌에서 알려져 있는 KCl 수용액의 비전도도 값을 이용하여 식 (1)에 따라 표 1에 나타난 것과 같이 전기화학적 측정셀의 용기상수를 결정하였다. 18 °C에서의 0.001, 0.01, 0.1, 1, 3 M 농도의 KCl 수용액에 대한 문헌에서의  $\kappa$ 은 각각 127.3, 1220.5, 11167, 97838, 266700  $\mu\text{S}/\text{cm}$ 이고, 표 1에는 측정셀에 대하여 18 °C에서 KCl 수용액의 농도에 따라 결정한 용기상수 값을 나타내었다. A, B, C 용융염 시료에 대하여 각각 비전도도는 2.21, 1.89, 1.67  $\text{S}/\text{cm}$ 으로 측정되었다.

Table 1. Cell constants ( $\text{cm}^{-1}$ ) measured with four capillary cells (A, B, C, and D).

| 시료셀 | KCl concentration in water |       |      |     |     |
|-----|----------------------------|-------|------|-----|-----|
|     | 0.001M                     | 0.01M | 0.1M | 1M  | 3M  |
| A   | 416                        | 425   | 497  | 373 | 325 |
| B   | 495                        | 499   | 557  | 431 | 371 |
| C   | 402                        | 407   | 433  | 351 | 319 |
| D   | 447                        | 518   | 553  | 463 | 383 |

시료 D는 500도에서 59 mol%의 순수한 LiCl-KCl 공융혼합물로서 1.69  $\text{S}/\text{cm}$ 의 전도도값을 나타내었으며, 이것은 58.8 mol%의 LiCl를 포함하는 LiCl-KCl 공융혼합물의 514.8도에서의 문헌의 값 1.952  $\text{S}/\text{cm}$ 와 비교할 때 매우 근접한 값이다 [4, 5].

3. 결론

400도 이상의 고온의 용융염 매질 내에 포함되어 있는 악티나이드 및 란타나이드 이온의 전기전도도를 측정하기 위하여 휘트스톤브릿지와 모세관을 이용한 측정 시스템을 구축하였다. 본 연구에서 구축한 전기전도도 측정셀 시스템은 파이로 공정에서 다루는 고농도의 악티나이드 및 란타나이드 이온이 존재하는 LiCl-KCl 공융혼합물의 비전도도를 on-line 혹은 at-line으로 비교적 정확히 측정할 수 있을 것이다.

4. 감사의 글

이 논문은 교육과학기술부의 재원으로 시행하는 한국연구재단의 원자력기술개발사업으로 지원받았습니다.

5. 참고문헌

[1] H. Lee, G.-I. Park, K.-H. Kang, J.-M. Hur, J.-G. Kim, D.-H. Ahn, Y.-Z. Cho, E.H. Kim, Nuclear Eng. Technol. Vol. 43, pp. 317, 2011.  
 [2] Y.J. Park, S.E. Bae, Y.H. Cho, J.Y. Kim, K. Song, Microchem. J. Vol. 99, pp. 170, 2011.  
 [3] T.S. Light, Conductimetry and Oscillometry, in Encyclopedia of Analytical Science, 2nd Ed., P. Worsfold, A. Townshend, C. Poole, Eds., 2005.  
 [4] E.R. van Artsdalen, I.S. Yaffe, J. Phys. Chem. Vol. 59, pp. 118, 1955.  
 [5] G.J. Janz, R.P.T. Tomkins, C.B. Allen, J.R. Downey, Jr., G.L. Gardner, U. Krebs, S.K. Singer, J. Phys. Chem. Ref. Data, Vol. 4, pp. 871, 1975.