

## 산소-공용염 기포탑에서 희토류염화물의 산화반응 특성

조용준<sup>†</sup> · 양희철 · 이한수 · 김인태

한국원자력연구원 핵연료주기기술개발본부  
305-353 대전시 유성구 덕진동 150  
(2009년 4월 27일 접수, 2009년 6월 20일 채택)

### Characteristic of Oxidation Reaction of Lanthanide Chlorides in Oxygen-Eutectic Salt Bubble Column

Yung-Zun Cho<sup>†</sup>, Hee-Chul Yang, Han-Soo Lee and In-Tae Kim

Nuclear Fuel Cycle R&D Group, Korea Atomic Energy Research Institute, 150, Duckjin-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-353, Korea  
(Received 27 April 2009; accepted 20 June 2009)

#### 요 약

산소-공용염(LiCl-KCl) 기포탑에서 4종의 희토류염화물(Ce/Nd/Pr/EuCl<sub>3</sub>)의 산화반응 특성에 대한 연구를 수행하였다. HSC Chemistry software를 이용한 모델링 결과 산소 및 희토류염화물이 존재하는 계에서 가장 안정된 화합물은 옥시염화물(EuOCl, NdOCl, PrOCl)과 산화물(CeO<sub>2</sub>, PrO<sub>2</sub>)이었으며, 이러한 결과는 옥시염화물 및 산화물이 형성되는 반응의 Gibbs 자유에너지 경향성과도 일치하였다. 실험결과 공용염 내에서 산소와 희토류염화물과의 반응으로 산소분산 시간 및 공용염 온도와 상관없이 Eu, Nd, Pr은 옥시염화물로, Ce, Pr은 산화물형태의 침전물로 형성되었으며, 이러한 결과는 열역학적 데이터를 이용한 모델링 결과와 일치하였다. 4종의 복합희토류 침전물은 등방형태와 정방형태의 침전물로 구분되었는데 주사전자현미경(SEM-EDS) 분석결과 등방구조(cubic structure) 형태의 침전물은 산화물이었고, 정방형 구조(tetragonal structure)의 침전물은 옥시염화물이었다. 실험에 사용된 4종의 희토류염화물의 공용염에 불용성인 침전물로의 전환효율은 온도 및 분산시간이 증가하면 증가하였으며, Ce가 가장 빠른 반응특성을 나타내었다. 650 °C의 공용염 온도 및 420분의 산소분산시간 조건에서 4종의 희토류염화물의 산화효율은 모두 99% 이상이었다.

**Abstract** – Characteristics of oxidation reaction of four lanthanide chlorides(Ce, Nd, Pr and EuCl<sub>3</sub>) in a oxygen-eutectic(LiCl-KCl) salt bubble column was investigated. From the results obtained from the thermochemical calculations by HSC chemistry software, the most stable lanthanide compounds in the oxygen-used rare earth chlorides system were oxychlorides(EuOCl, NdOCl, PrOCl) and oxides(CeO<sub>2</sub>, PrO<sub>2</sub>), which coincide well with results of the Gibbs free energy of the reaction. In this study, similar to the thermochemical results, regardless of the sparging time and molten salt temperature, oxychlorides for Eu, Nd and Pr and oxides for Ce and Pr were formed as a precipitant by a reaction with oxygen. The structure of the rare earth precipitates was divided into two shapes : small cubic(oxide) and large tetragonal (oxychloride) structures. The conversion efficiencies of the lanthanide elements to their molten salt-insoluble precipitates(or compound) were increased with the sparging time and temperature, and Ce showed the best reactivity. In the conditions of 650 °C of the molten salt temperature and 420 min of the sparging time, the conversion efficiencies were over 99% for all the investigated lanthanide chlorides.

Key words: Bubble Column, Oxygen-Eutectic Salt, Eutectic Salt Waste, Pyroprocessing, Lanthanide, Oxidation

#### 1. 서 론

기상-액상 이상(two phase) 기포탑 반응기는 높은 열 및 물질전달속도가 가능하고, 기계적인 구동부가 필요없으며, 낮은 운전비용 그리고 조작변수가 작다 등의 많은 장점이 있어 화학, 석유화학, 제약, 식품 및 환경산업에 널리 사용되고 있다[1,2]. 기포탑 반응기에서는 액상으로 물 또는 용제 등이 일반적으로 사용되고 있고, 최근

들어 용융염산화(Molten Salt Oxidation) 공정과 같이 액상으로 고온의 용융염을 사용하는 기포탑 반응기에 대한 산업적 응용성이 커지고 있다[3]. 고온의 용융염을 액상으로 이용하는 공정 중의 하나로 사용 후 핵연료의 pyroprocessing 공정에서 발생하는 공용염(LiCl-KCl) 폐기물 처리공정이 있다[4]. Pyroprocessing 공정은 고온의 용융염 내에서 수행되어 지며 전기적인 방법을 이용하여 사용 후 핵연료 내에 포함되어 있는 U 및 TRU 핵종을 회수하는 기술이다. Pyroprocessing 공정에서는 희토류핵종 등을 포함하고 있는 공용염 폐기물이 발생하는데 이러한 폐기물들은 모두 안정한 형태로 고화

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: chojy@kaeri.re.kr

처리된 후 최종 처분되어야 한다[5]. 따라서 pyroprocessing에서 발생하는 공용염 폐기물 내에 포함되어 있는 핵종들만을 분리/회수하여 최종처분하고 정제된 염은 재활용한다면 전체적인 pyroprocessing 공정의 운전성을 크게 향상시킬 수 있게 된다.

사용 후 핵연료의 pyroprocessing에서 발생하는 공용염 폐기물 내에 포함되어 있는 희토류핵종은 염화물 형태로 공용염 내 용해되어 있는데, 이러한 희토류핵종의 분리를 위해서 희토류핵종을 공용염에 불용성인 여러 가지의 화합물로 전환시켜 침전/분리하는 기술에 대한 연구가 수행되고 있다[6-8]. 희토류핵종의 침전/분리를 위하여 일반적으로 침전제 첨가법이 사용되고 있는데, 탄산화물(Li(또는  $K_2CO_3$ ))을 첨가하여 희토류탄산화물로 전환시키는 방법과  $Li_2O$  또는  $V_2O_5$ 와 같은 산화제를 첨가하여 희토류산화물로 전환시킨 후 침전에 의해 용용염과 분리하는 방법이 사용되고 있다. 하지만 이러한 방법들은 희토류를 분리한 후 정제된 공용염의 재사용에 문제점이 있다. 즉, 희토류가 분리된 공용염을 pyroprocessing 공정에 재사용하기 위해서는 공용염 내 불순물이 없어야 하고, 일정한 공용조성을 유지하고 있어야 한다는 조건이 만족되어야 하는데, 침전제 첨가방법의 경우 높은 전환효율을 얻기 위해 반응당량 이상으로 첨가되어 미반응 상태로 존재하는 침전제가 공용염 내 잔류하고 있으며, 전환 반응 중 부반응으로 인해 LiCl 및 KCl이 형성되는데 이로 인해 공용조성이 변하게 되므로 공용염의 재사용에는 추가적인 2차 공정이 필요하게 된다. 이러한 문제점을 해결하기 위하여 침전제를 사용하지 않고, 산소-공용염 기포탑 반응기 내에서 산소와의 반응으로 희토류염화물을 산화물로 전환시킨 후 침전/분리하는 방법을 사용할 수 있다[9]. 이 경우 침전제를 사용하지 않기 때문에 잔존하는 침전제의 제거를 위한 추가공정이 필요 없으며, 희토류염화물의 산화반응 이외에 어떠한 부반응도 발생하지 않기 때문에 공용조성이 변화하지 않아 공용염의 재생에 아무런 문제도 발생하지 않게 된다. 따라서 본 연구에서는 산소-공용염(LiCl-KCl) 이상 기포탑 반응기에서 산소와의 반응으로 형성되는 희토류산화물 특성과 산화물로의 전환특성을 파악하고자 4종의 희토류염화물들에 대해 온도 및 산소 분산시간에 따른 산화물로의 전환율 및 형성되는 희토류산화물 형태를 하였다.

## 2. 실험

희토류염화물 산화장치의 개략도를 Fig. 1에 나타내었는데, 장치는 크게 원형 SUS 칼럼, 전기히터, 반응용기 그리고 산소 분산관으로 구성되어 있다. 산소분산관은 부식방지를 위하여 알루미늄으로 제작하였으며 7 mm의 내경을 가진 수직원통형으로 공용염층 내 균일한 산소분산을 위하여 분산관 하부에 직경이 1 mm인 8개의 분산구를 내었다. 산소분산관은 수직형태로 고순도 산소탱크와 연결되어 있으며, 유량계를 설치하여 분산시키는 산소 양을 조절하였다.

고온 용용염, 산소 및 반응 중에 발생하는 염소가스에 의한 부식 문제를 해결하기 위하여 반응용기와 산소분산관은 모두 알루미늄으로 제작하였으며, 알루미늄 반응용기는 직경이 0.06 m이고, 높이는 0.16 m이다. 공용염으로는 실제의 pyroprocessing 공정에서 사용하는 LiCl-KCl 공용염(LiCl : 44.2 wt%, 공용온도 : 360, 순도 : 99.9%)을 사용하였고, 희토류로는 99.9% 순도를 가지는 4종의 무수 희토류염화물( $CeCl_3$ ,  $NdCl_3$ ,  $PrCl_3$ ,  $EuCl_3$ )을 사용하였다.

공용염 내 존재하는 희토류염화물의 산소에 의한 산화반응은 기

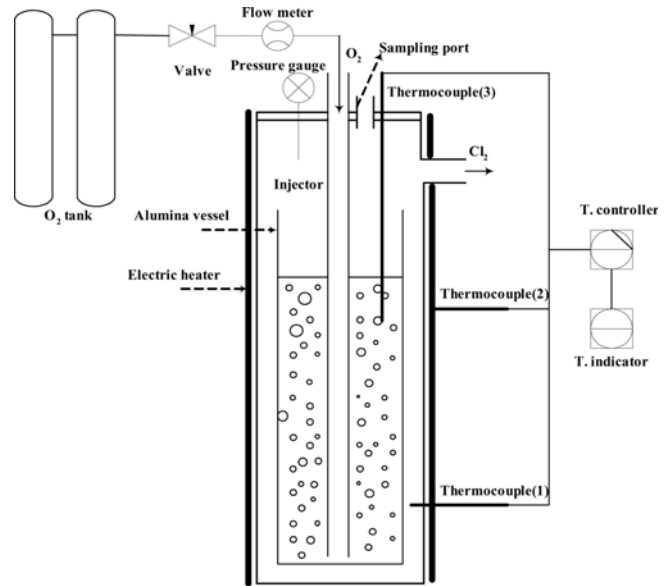


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

체-액체 이상흐름으로 공용염 내 산소흐름형태는 침전반응의 효율에 매우 중요한 영향을 미친다. 용용염 내 산소의 흐름이 슬러그흐름(slug flow)이 된다면, 크고 빠른 상승속도를 가지고 있는 기포군들에 의해서 전달현상이 저하되어 침전반응효율이 저하될 뿐만 아니라, 공용염층 표면에서 큰 기포의 표면적에 의한 공용염 방출현상(entrainment)이 발생하여 자칫 반응기의 배출부가 막혀 장시간의 산화반응이 불가능할 수 있다. 이러한 문제점을 극복하기 위하여 예비 실험을 통하여 산소유량은 전 온도범위에서 균일흐름(homogeneous flow)을 유지하는 1.5 l/min의 유량을 유지하도록 하였다.

실험은 알루미늄 용기에 총 600 g의 LiCl-KCl 염과 총 24 g, 각각 6 g의 희토류염화물을 넣어 혼합한 후 반응기에 넣어 원하는 온도까지 가열한 후 산소 분산관을 이용하여 공용염층 내 산소를 분산하였다. 산소분산과정 중 시간에 따른 희토류염화물의 침전효율을 알아보고자 일정시간 간격으로 quartz 관을 이용하여 약 9 g 정도의 염을 채취하고, 이를 증류수에 용해시킨 후 ICP-AES를 이용하여 수용액 내 존재하는 희토류 농도를 측정하고 식 (1)을 이용하여 계산하였다.

$$X(t)[\%] = \left( \frac{W_0 - W_t}{W_0} \right) \times 100 \quad (1)$$

식 (1)에서  $X(t)$ 는 산소분산시간  $t$ 에서의 희토류염화물의 산화물로의 전환율,  $W_0$ 와  $W_t$ 는 각각 초기 및 산소분산시간  $t$ 에서 공용염 내 존재하는 희토류염화물의 무게를 의미한다. 희토류염화물의 경우 물에 완전용해되지만, 희토류산화물의 경우 물에 대한 용해도를 무시할 수 있기 때문에 수용액 내 포함되어 있는 희토류의 농도를 측정하면 산화물로 전환된 희토류의 양을 계산할 수 있다.

산소분산 실험이 종료된 후 형성된 희토류산화물이 완전 침전되도록 약 6시간 동안 400 °C를 유지한 후 자연냉각시키면 상부의 순수 염층과 하부의 침전물 층으로 분리된 냉각된 공용염을 얻게 되며, 기계적 방법으로 두 층을 분리한 후 침전물 층을 증류수에 용해시키면 공용염은 모두 용해되고 형성된 희토류산화물만을 침전물 형태로 얻을 수 있다. 이때 여과과정을 거쳐 희토류산화물을 분리

하고, 건조한 후 X-선회절(XRD, X-ray diffraction) 및 SEM-EDS 분석을 통해 형성된 희토류산화물의 특성을 파악하였다.

### 3. 결과 및 고찰

LiCl-KCl 공용염 조건에서 실험에 사용된 4종의 희토류염화물(Ce, Eu, Nd, PrCl<sub>3</sub>)과 산소와의 반응결과 반응 평형상태에서 존재하는 물질들에 대한 모델링을 HSC chemistry를 이용하여 수행하였다. HSC Chemistry는 Gibbs 자유 에너지의 최소화(minimization)를 기본으로 하는 열역학적 계산을 수행하는 프로그램으로 이 소프트웨어를 이용하여 화학평형에 대한 열역학적 변수를 계산할 수 있는데, 계산에는 데이터뱅크에 구축되어 있는 화합물 또는 원소들에 대한 엔탈피, 엔트로피 그리고 열용량(heat capacity) 값을 이용하여 계산을 수행하게 된다[10]. 반응 모델링에 사용된 각 반응물의 초기 물수는 실제 수행된 복합 희토류염화물의 산소분산에 의한 침전실험과 동일하였으며, 산소는 반응당량 이상의 산소가 충분히 공급된다고 가정하였다. 온도는 400~900 °C까지 변화하는 동안의 주생성물 변화에 대한 계산을 수행하였다. Fig. 2에 모델링 결과를 나타내었는데, 반응평형상태에서 존재하는 화합물은 Pr를 제외한 나머지 3종의 희토류염화물들은 온도와 상관없이 산소와의 반응으로 CeO<sub>2</sub>, EuOCl 그리고 NdOCl 형태로 존재한다는 것을 알 수 있다. Pr의 경우에는 650 °C 이하에서는 PrOCl이 주 생성물이었으나, 650 °C 이상에서는 PrO<sub>2</sub>와 Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 생성되었다.

이러한 모델링결과는 각 물질이 생성되는 반응의 Gibbs 자유에너지를 계산함으로써 검증할 수 있는데, 주로 형성될 것으로 예상되는 화합물(산화물, 옥시염화물)을 형성하는 반응들에 대한 Gibbs 자유에너지 값을 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3에서 볼 수 있듯이 평형상태 모델링 결과에서 얻어진 물질들을 형성하는 반응의 Gibbs 자유에너지가 가장 안정된 값을 가진다는 것을 알 수 있다. Pr의 경우 낮은 온도영역에서는 PrOCl이 가장 안정된 자유 에너지 값을 나타내었으나, 온도가 600 °C 이상으로 증가함에 따라서는 산화물과 옥시염화물의 반응 자유에너지 값이 거의 비슷하여 세 가지 화합물이 비슷한 안정성을 가진다는 것을 알 수 있으며, 이러한 결과는 모델링 결과에서 유도된 평형상태의 조성과 동일한 결과를 보임을 알 수 있다.

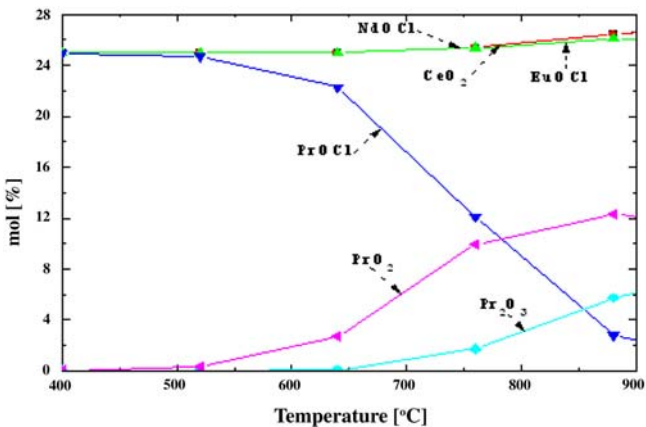


Fig. 2. Thermochemical estimation of the equilibrium composition of the lanthanides in the present of oxygen with temperature.

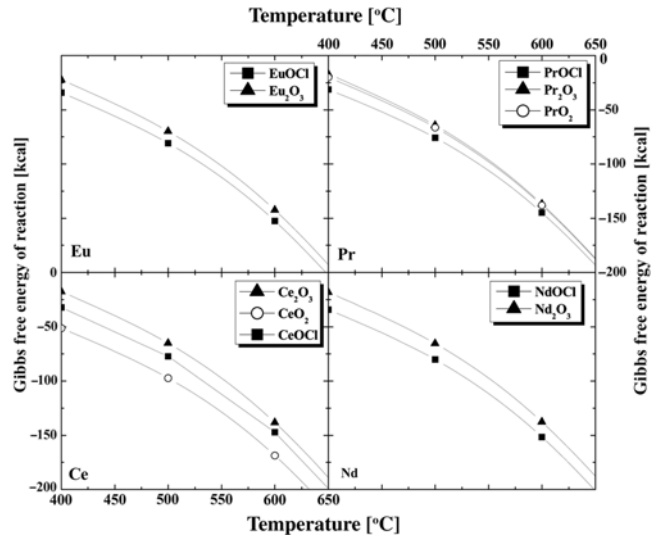


Fig. 3. Effects of the temperature on the Gibbs free energy of a reaction on the possible precipitation reaction of lanthanide elements.

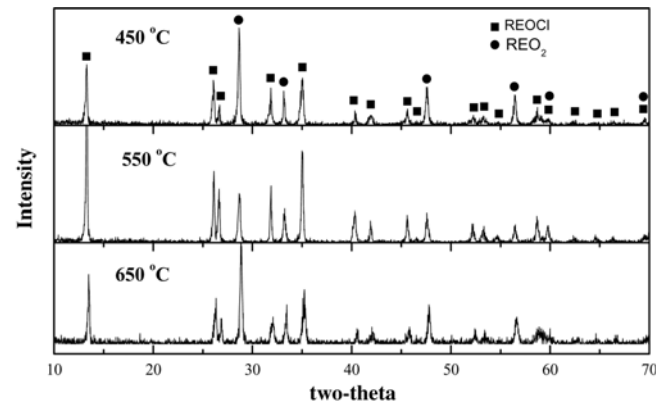


Fig. 4. XRD patterns of oxidative precipitates by reaction with lanthanides and oxygen gas in molten LiCl-KCl eutectic salt condition.

공용염 내 용해되어 있는 희토류염화물들은 산소와 반응하여 공용염에 불용성인 산화물형태로 변환된다. 고온의 공용염 내에 존재하는 희토류의 산화반응에 대한 연구는 몇몇 연구자들에 의해서 수행되었는데, 산소와의 반응으로 형성되는 안정된 희토류화합물은 산화물(REO<sub>2</sub>, RE<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 또는 옥시염화물(REOCl)이며, 이때 형성되는 화합물의 형태는 산소농도와 생성엔탈피(formation enthalpy)에 영향을 받는다고 하였다. 본 실험에서 얻어진 4종의 복합 희토류 침전물들에 대한 X선회절 분석결과를 온도에 따라 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4에서 볼 수 있듯이 실험에 사용된 모든 온도조건에서 모두 동일한 패턴을 보임을 알 수 있다. Fig. 5에 본 실험에 사용된 4종의 희토류염화물 및 산화물들에 대한 표준 X선회절 피크와 형태를 나타내었는데, 희토류산화물 및 옥시염화물들은 각각 거의 일정한 X선회절 패턴을 나타내었으며, 결정상의 형태도 각각 cubic과 tetragonal로 일정하였다[11]. Holsa 등[12]은 희토류산화물 및 옥시염화물들의 XRD 경향은 거의 일정하며, 희토류원소의 반경방향이 감소할수록 peak 값들이 약간 높은 two theta 값으로 치우친다고 보고하였다. Fig. 4에서 볼 수 있듯이 희토류침전물은 산화물과 옥시

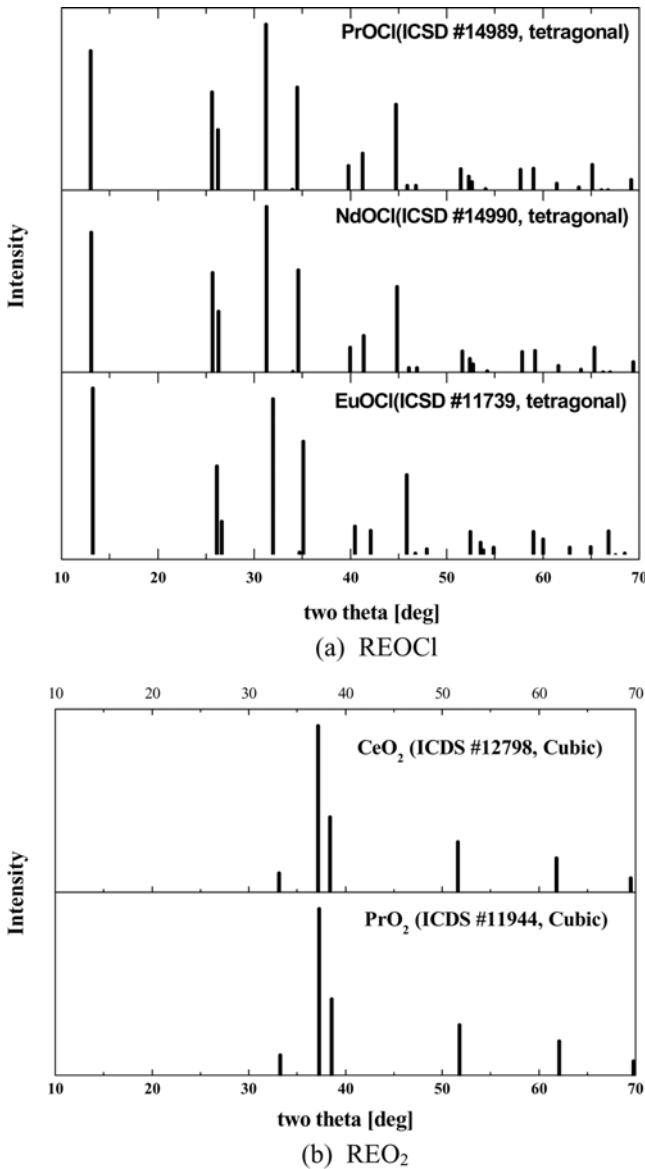


Fig. 5. Standard XRD peak pattern and crystal structure of lanthanide oxychlorides(a) and oxides(b) obtained from inorganic crystal structure database.

염화물의 혼합물이었으며, 온도 및 시간에 따라서 모두 일정한 값을 나타내었다. Ce의 경우 산소와의 반응으로 산화물(CeO<sub>2</sub>)을 형성하였고, Nd 및 Eu는 옥시염화물(REOCl)을 형성하였다. Pr의 경우는 실험에 사용한 온도범위(400~650 °C)에서 산화물(Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)과 옥시염화물(PrOCl)의 두 형태로 존재하였는데, 이러한 실험결과는 열역학적 데이터를 이용한 모델링 결과와 일치하는 결과이다.

형성된 희토류염화물(산화물, 옥시염화물)들에 대한 주사전자현미경 분석결과를 보면 구조적으로 작은 크기를 가지는 등방(cubic) 형태의 산화물과 큰 크기를 가지는 정방(tetragonal) 형태를 가지는 옥시염화물로 구분되었는데(Fig. 6), EDS(energy dispersive spectroscopy) 분석결과 등방 구조의 화합물은 산화물(CeO<sub>2</sub>, PrO<sub>2</sub>) 그리고 정방형태의 화합물은 옥시염화물(NdOCl, PrOCl, EuOCl)인 것으로 분석되었다. 이러한 결과는 다른 연구자들의 결과와도 일치하는 것으로 Hussein[13]은 CeO<sub>2</sub>와 PrO<sub>2</sub>는 등방 구조를 가지고 있다고 발표하였으며, Ozawa 등[14] 및 Holsa 등[12]은 PrOCl, NdOCl 그리고

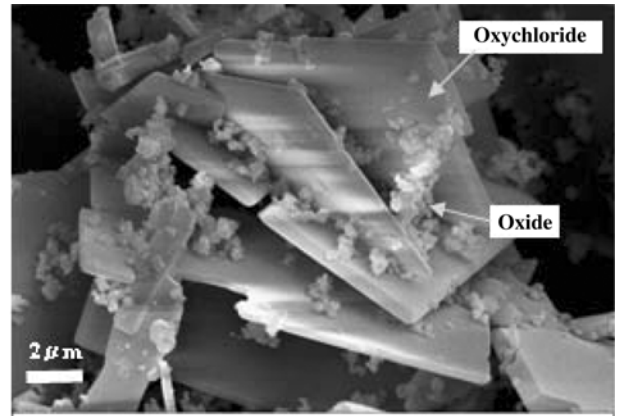


Fig. 6. SEM image of lanthanide precipitates.

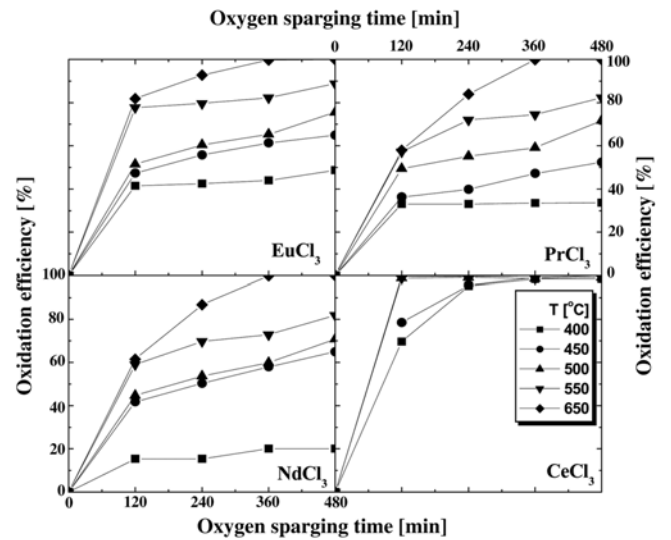
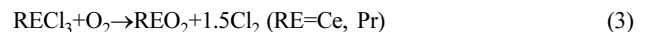
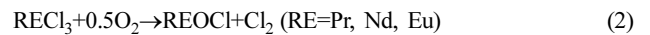


Fig. 7. Effects of oxygen sparging time and eutectic salt temperature on oxidation efficiency of lanthanides in oxygen-eutectic salt bubble column.

EuOCl은 모두 정방구조를 가지고 있다고 발표하였다. 이러한 결과를 바탕으로 공용염 내 존재하는 희토류염화물들을 산화반응식을 다음과 같이 나타낼 수 있다.

즉,



반응온도 및 산소분산 시간이 공용염 내 존재하는 희토류염화물의 산화반응에 미치는 영향은 Fig. 7에 나타내었다. 이때 조건에 따른 산화반응은 일정 시간별로 채취한 공용염 시료 내에 포함되어 있는 희토류원소의 농도를 유도결합플라즈마 분광광도기(ICP-MS)를 이용하여 측정함으로써 계산하였다. 산화효율은 산소분산시간이 증가함에 따라서 증가하였으며, 이러한 증가현상은 낮은 온도(400 °C)보다는 높은 온도(650 °C)에서 더 확연히 나타남을 알 수 있다. 실험에 사용한 4가지 희토류 중 가장 높은 산화효율을 나타내는 원소는 Ce 이었는데, 이는 Fig. 3에서 나타낸 바와 같이 CeO<sub>2</sub>로 전환되는 반응이 가장 안정하기 때문인 것으로 판단된다. Ce의 경우 실험에 사용된 모든 온도조건 범위에서 약 240분 이상의 산소분산 후 99%

이상의 높은 산화효율을 나타내었다.

일정한 산소분산시간에서 공용염 온도의 증가는 산화반응의 효율을 증가시켰는데, 이는 온도증가에 따른 산화반응의 활성화 에너지, 반응속도 그리고 공용염에 대한 산소의 용해도 특성에 기인한다고 할 수 있다[9]. 이중 공용염 내 존재하는 희토류염화물의 산화반응에 가장 큰 영향을 미치는 인자로 공용염에 대한 산소의 용해도를 들 수 있다. 일반적으로 용융염에 대한 기체의 용해도는 기체와 용융염이 반응하는 가에 따라서 기체와 용융염이 반응하여 용융염 내 용해되는 활성기체와 반응하지 않는 불활성 기체에 따라서 달라지는데, 활성기체의 용해도가 불활성 기체의 용해도보다 크다. 불활성기체의 경우 용융염에 대한 기체의 용해도는 물에 대한 기체의 용해도와는 달리 온도가 증가함에 따라서 증가하게 된다[15]. 따라서 공용염 온도가 증가함에 따라서 각 희토류염화물의 산화효율이 증가하는 이유는 용해되는 산소이온의 증가에 따른 반응속도의 증가가 이유인 것으로 판단된다. 본 실험에서 사용된 4종의 모든 희토류염화물에 대하여 99% 이상의 산화효율을 나타내는 운전조건은 650 °C의 공용염온도와 약 6시간 정도의 산소분산 시간이었다. 즉 공용염 폐기물 내 존재하는 희토류염화물들은 산소-공용염 기포탑 반응기에서 산소와의 반응으로 99% 이상 산화물 혹은 옥시염화물로 전환되어 침전/분리될 수 있다는 것을 알 수 있으며, 이 경우 생성된 희토류침전물을 분리하였을 경우 정제된 공용염을 효율적으로 pyroprocessing 공정에 재활용할 수 있을 것으로 판단된다.

## 5. 결 론

사용 후 핵연료의 pyroprocessing 공정에서 발생하는 공용염 폐기물 양을 최소화하기 위하여 공용염 폐기물 내에 존재하는 희토류들은 산화물로 전환하여 침전/분리하는 실험을 산소-공용염(LiCl-KCl) 이상흐름 계에서 수행하였다. 열역학적 데이터를 이용한 모델링 결과 산소와 희토류염화물이 존재하는 계에서 온도변화에 따라 안정하게 존재하는 화합물을 Nd와 Eu는 옥시염화물(REOCl), Ce는 산화물(REO<sub>2</sub>)인 것으로 예측되었다. Pr의 경우는 500 °C 이하의 낮은 온도범위에서는 옥시염화물이 안정된 화합물이었으나 온도가 증가함에 따라서 옥시염화물 이외에 산화물도 안정된 화합물로 존재하는 것으로 예측되었으며 이러한 모델링 결과는 실제 실험결과와도 일치하였다. 공용염 내 존재하는 4종의 희토류염화물은 산소분산시간(최대 420분) 및 공용염 온도(400~650 °C)와 상관없이 산소와의 반응으로 각각 산화물 혹은 옥시염화물 형태로 형성되었으며, 산화물의 경우는 등방형구조, 옥시염화물의 경우는 정방형 구조를 나타내었다. 산화효율은 산소분산시간이 증가하면 증가하였고, 이러한 증가율은 온도가 증가함에 따라서 더 크게 발생하였다. 실험에 사용된 4가지 희토류염화물들이 모두 99% 이상 산화물 혹은 옥시염화물로 전환되는 조건은 650 °C의 공용염온도와 420분의 산소분산 시간이었다. 본 연구결과 사용 후 핵연료의 pyroprocessing에서 발생하는 공용염 폐기물 내 존재하는 희토류를 산소-공용염 기포탑에서 산소와의 반응으로 99% 이상 침전/분리할 수 있었으며 이를 통해 pyroprocessing 공정에서 발생하는 공용염 폐기물 양을 최소화할 수 있으므로 전체적인 pyroprocessing 공정의 경제성 및 운전효율을 크게 증대시킬 수 있을 것으로 판단된다.

## 감 사

본 연구는 교육과학기술부의 원자력연구개발 자금으로 수행되었습니다.

## 참고문헌

1. Kang, Y., Cho, Y. J., Woo, K. J., Kim, K. I. and Kim, S. D., "Bubble Properties and Pressure Fluctuations in Pressurized Bubble Column," *Chem. Eng. Sci.*, **55**, 411-419(2000).
2. Woo, K. J., Cho, Y. J., Kim, K. I., Kang, Y. and Kim, S. D., "Chaos Analysis of Gas-Liquid Flow and Mass Transfer Characteristics in Pressurized Bubble Column," *HWAHAK KONGHAK*, **36**, 937-944(1998).
3. Cho, Y. J., Yang, H. C., Eun, H. C., You, J. H. and Kim, J. H., "Gas Holdup and Gas-Liquid Flow Characteristics in a Molten Salt Oxidation Reactor," *HWAHAK KONGHAK*, **41**, 643-638(2003).
4. Inoue, T. and Koch, L., "Development of Pyroprocessing and Its Future Direction," *Nucl. Technol.*, **40**, 183-190(2008).
5. Ackerman, J. P., Johnson, T. R., Chow, L. S. H., Carls, E. L., Hannum, W. H. and Laider, J. J., "Treatment of Wastes in the IFR Fuel Cycle," *Prog. Nucl. Energy*, **31**, 141-154(1997).
6. Hayashi, H. and Minato, K., "Stability of Lanthanide oxides in LiCl-KCl Eutectic Melts," *J. Phys. Chem. Solids*, **66**, 422-426(2005).
7. Griffiths, T. R., Volkovich, V. A., Yakimov, S. M., May, I., Sharad, C. A. and Charnock, J. M., "Reprocessing Spent Nuclear Fuel Using Molten Carbonate and Subsequent Precipitation of Rare Earth Fission Products Using Phosphate," *J. Alloy Compd.*, **418**, 116-121(2006).
8. Katayama, Y., Hagiwara, R. and Ito, Y., "Precipitation of Rare Earth Compounds in LiCl-KCl Eutectic," *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 2174-2178(1995).
9. Cho, Y. J., Yang, H. C., Eun, H. C., Kim, E. H. and Kim, J. H., "Oxidation of Lanthanum chloride in a LiCl-KCl Eutectic Molten Salt Using the Oxygen Gas Sparging Method," *J. Ind. Eng. Chem.*, **11**, 707-711(2005).
10. Roine, A., *Outokumpu HSC Chemistry for windows*, Pori, Finland, 2002.
11. Inorganic Crystal Structure Database : <http://icsd.kisti.re.kr>
12. Holsa, J., Lahtinen, M., Lastusaari, Valkonen, J. and Viljanen, J., "Stability of Rare-Earth Oxychloride Phase : Bond Valence Study," *J. Solid State Chem.*, **165**, 48-55(2002).
13. Hussein, G. A. M., "Rare Earth Metal Oxides : Formation, Characterization and Catalytic Activity Thermoanalytical and Applied Pyrolysis Review," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **37**, 111-149(1996).
14. Ozawa, M., Onoe, R. and Kato, H., "Formation and Decomposition of Some Rare Earth(RE=La, Ce, Pr) Hydroxides and Oxides by Homogeneous Precipitation," *J. Alloys Compd.*, **408-412**, 556-559(2006).
15. Braunstein, J., Manabtov, G. and Smith, G. P., *Advances in Molten Salt Chemistry*, vol. 2, Plenum, New York(1973).