

Thermal behavior of PrCl₃ in an oxidizing condition

산화조건에서 PrCl₃의 열적거동

Hee-Chul Eun¹⁾, Hee-Chul Yang, Yong-Zun Cho, Han-Soo Lee and In-Tae Kim

Korea Atomic Energy Research Institute, Daedeokdaero 1045, Yuseong-gu, Daejeon

은희철¹⁾, 양희철, 조용준, 이한수, 김인태

한국원자력연구원, 대전시 유성구 덕진동 대덕대로 1045

(Received June 16, 2009 / Revised September 22, 2009 / Approved October 20, 2009)

Abstract

In this study, a thermal behavior of PrCl₃ as one of the lanthanide chlorides in LiCl-KCl molten salts was investigated in an oxidizing condition. First, a thermo-gravimetric analysis (TGA) of PrCl₃ was carried out by an injection of O₂ gas. Based on the results, an oxidation of PrCl₃ in the molten salts was performed by sparging O₂ gas with changing temperatures. According to the TGA data of PrCl₃, a dissociation of PrCl₃ occurred rapidly by about 380 °C and a conversion of PrCl₃ to PrOCl was completed at about 600 °C. The thermal behavior of PrCl₃ in LiCl-KCl molten salts by sparging O₂ gas was similar to that of PrCl₃ in the TGA test, and PrOCl as a insoluble compound in the molten salts was precipitated into the bottom of the molten salts. A conversion of PrCl₃ to PrOCl in the molten salts occurred actively at a higher temperature than 650 °C. And it would be possible to estimate a conversion status of PrCl₃ to PrOCl by measuring a Cl₂ concentration in a flue gas generated from an oxidation test of PrCl₃ in LiCl-KCl molten salts.

Key words : TGA, PrCl₃, Thermal behavior, LiCl-KCl molten salts, Sparging O₂ gas

요 약

본 연구에서는 산화조건하 LiCl-KCl 공융염내에서 란타넘 염화물의 하나인 PrCl₃의 열적거동을 살펴보았다. 먼저 산소를 주입하면서 PrCl₃의 열중량분석(TGA; thermogravimetric analysis)을 실시하였고, 이 때 얻어진 결과들을 바탕으로, 산소분산법을 이용하여 온도에 따른 LiCl-KCl 공융염내 PrCl₃의 산화실험을 수행하였다. PrCl₃의 열중량분석 결과에 따르면, 약 380 °C까지 PrCl₃에서 염소의 해리가 급격하게 발생되었고 약 600 °C에서 PrCl₃가 PrOCl로 전환되는 반응이 종료되는 것으로 확인되었다. 산소분산법에 의한 LiCl-KCl 공융염내 PrCl₃의 열적거동은 산화조건에서 열중량분석시 나타난 PrCl₃의 열적거동과 유사하였고, 발생된 PrOCl은 공융염내에서 불용성 화합물로써 바닥으로 침전하였다. 산소분산법에 의한 공융염내 PrCl₃의 PrOCl로의 전환은 650 °C 이상의 온도에서 활발하게 진행되었고, 이 때 발생하는 배기가스내 Cl₂의 농도분석을 통해 공융염

1) Corresponding Author. E-mail : ehc2004@kaeri.re.kr

내 $PrCl_3$ 의 전환상태를 예측할 수 있을 것으로 판단된다.

중심단어: 열중량분석, $PrCl_3$, 열적거동, LiCl-KCl 공융염, 산소분산

I. 서론

고온의 용융염을 이용하는 사용후핵연료 건식처리공정 (pyrochemical processing)은 혁신적인 핵연료주기를 위한 유망한 방법 중 하나로 현재 원자력기술을 보유한 많은 국가에서 연구가 활발하게 진행되고 있다[1,2]. 미국과 일본의 경우 사용후핵연료 건식처리공정의 주요 공정인 전해정련공정에서 Uranium 및 Plutonium과 함께 악티나이드 화합물(actinides)을 분리하며[3,4], 한국의 경우 전해정련공정에서 Uranium을 회수한 후 전해제련공정을 거쳐 Plutonium 및 악티늄족 원소들을 회수한다[5]. 이러한 공정에서는 희토류 염화물을 함유한 염폐기물이 상당량 발생하며, 이 희토류 염화물은 높은 방사열과 방사능을 가지고 있어 이를 함유한 염폐기물이 고준위폐기물로 분류된다. 따라서 사용후핵연료 건식처리공정의 경쟁력을 높이기 위해서는 이러한 염폐기물의 부피를 최소화하고 염폐기물로부터 순수한 염을 회수하여 재활용할 수 있는 기술이 뒷받침되어야 할 것이다.

현재 염폐기물로부터 순수한 염을 회수하기 위해 염폐기물내 용해되어 있는 희토류 염화물을 불용성 화합물로 전환하는 방법들이 많이 연구되고 있으며 그 중에서도 산소분산법을 이용한 희토류염화물의 산화침전법이 가장 효과적인 것으로 보고되고 있다[6,7].

본 연구에서는 산화조건에서 LiCl-KCl 공융염 폐기물내 존재하는 희토류 염화물의 하나인 $PrCl_3$ 의 열적거동을 관찰하기 위해 산소를 주입하면서 $PrCl_3$ 의 열중량분석을 실시하였고, 이를 바탕으로 산소분산법에 의한 LiCl-KCl 공융염내 $PrCl_3$ 의 산화실험을 수행하여 산화조건에서 온도에 따른 LiCl-KCl 공융염내 $PrCl_3$ 의 열적거동을 살펴보고자 하였다.

II. 실험장치 및 방법

가. $PrCl_3$ 의 열중량분석

열중량분석에 사용된 $PrCl_3$ 는 99.9% 이상의 순도를 가진 무수의 시약으로 열중량분석에 앞서 약 107 °C로 조절된 진공건조기(dry vacuum oven)에서 일정시간동안 건조되었다.

$PrCl_3$ 의 열중량분석 실험은 TG/DTA(SDT 2960; TA Instruments Inc.)를 이용하였고 다음과 같은 조건으로 수행하였다. 먼저 산소분위기를 조성하기 위해 수분이 없는 고순도 산소(99.999% 이상)를 열중량분석장치의 노내부로 주입하였으며 실온에서 1400 °C까지 5 °C/min의 승온속도로 가열하였다. 열중량분석 후 얻어진 시료는 산소분위기에서 온도에 따른 구조 및 조성변화를 살펴보기 위해 XRD(D8 Advance; KBSI)와 SEM-EDS(Leo 1455VP; KBSI)를 실시하였다.

나. LiCl-KCl 공융염내 $PrCl_3$ 산화실험

LiCl-KCl 공융염내 $PrCl_3$ 의 산화실험에서 사용된 장치는 스테인레스 재질로 제조된 원통형 칼럼, 세라믹 전기히터 및 산소분산관 등으로 구성되어 있으며, 그 개략도를 Fig. 1에 나타내었다. 부식문제를 고려하여 공융염이 직접 닿는 산소분산관과 반응용기는 알루미늄 재질로 제작하여 사용하였으며 석영관을 이용하여 일정시간간격으로 시료를 채취하였다. 공융염내 $PrCl_3$ 의 산화실험은 다음과 같은 절차에 따라 수행하였다. 먼저 LiCl-KCl 공융염(LiCl: 44.2 wt%, 공융온도: 360 °C)에 일정량(5 wt%)의 $PrCl_3$ 을 넣고 혼합하여 알루미늄 도가니에 담아 원통형 칼럼에 장입하고 운전온도까지 실험장치를

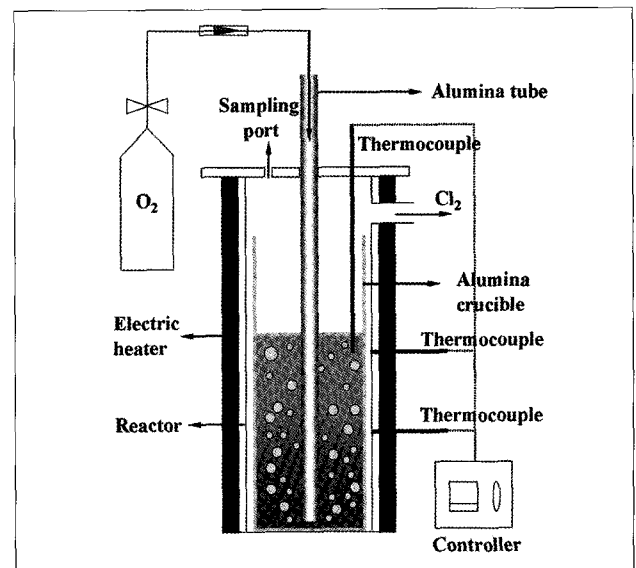


Fig. 1. Schematic diagram of an experimental apparatus for an oxidation test of $PrCl_3$ in LiCl-KCl molten salts by an oxygen sparging.

가열한 후 알루미늄 분산관을 통해 고순도 산소를 7시간 동안 주입하였다. 운전온도는 400 °C와 450 °C에서 750 °C까지 100 °C 간격으로 변화시켰고 산소주입유량은 1 L/m으로 고정하였다. 실험종료 후 얻어진 LiCl-KCl 공융염은 실온까지 냉각한 후 순수에 용해하여 ICP-AES를 통해 Praseodymium의 농도를 분석하였고 불용성 침전물은 XRD를 통해 구조분석을 실시하였다.

III. 실험결과 및 고찰

가. 산소분위기에서 PrCl_3 의 열적거동

산소분위기에서 PrCl_3 의 열적거동을 살펴보기 위해 열중량 분석을 실시하였으며, 그 결과를 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2에서 볼 수 있듯이 실온에서 1400 °C까지 PrCl_3 의 열적거동은

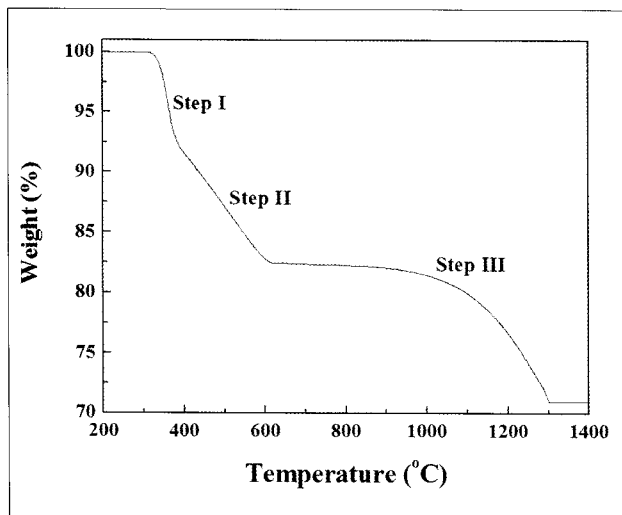


Fig. 2. Thermal reduction of PrCl_3 at a fixed rate (5 °C/min) under oxidizing condition (O_2 100%).

세 단계로 나누어 볼 수 있다. 각 단계의 열적거동을 규명하고자 각 단계가 종료되는 온도인 380 °C(단계 I) 및 600 °C(단계 II)와 1400 °C(단계 III)에서 열중량분석을 종료하여 시료를 채취하였으며, SEM-EDS와 XRD를 이용하여 채취된 시료의 구조적 특성 및 조성을 분석하였다. Fig. 3은 SEM-EDS를 이용하여 단계 I과 II의 종료 후 회수된 시료의 분석결과를 나타낸 것이다. Fig. 2와 3을 종합하여 볼 때, 단계 I은 PrCl_3 에서 염소의 해리가 급격하게 진행되어 무게감량이 급격히 이루어진 것으로 판단되며 산소가 존재하는 것으로 보아 일부가 산소를 가지는 형태로 전환되었을 것이라 판단된다. 단계 II는 단계 I에 비해 무게감량이 비교적 완만하게 이루어지고 있으며 산소함량이 PrOCl 형태로 존재할 때의 이론적인 무게비와 비슷한 것으로 보아 염소의 해리와 함께 산소와의 반응이 활발하게 진행되어 대부분이 PrOCl 로 전환되었을 것으로 사료된다. 이전의 연구에서 수화된 PrCl_3 는 공기조건하 약 300 °C에서 PrOCl 로 쉽게 전환된다고 보고하고 있는데[8], 수분이 존재하지 않는 상태에서는 이 보다 높은 온도에서 PrOCl 로의 전환이 이루어진다는 것을 본 실험을 통해 알 수 있었다. 이상의 각 단계에서 회수된 시료는 Fig. 4에 나타낸 XRD 패턴을 통해 화학적 형태 변화를 확인할 수 있었다. Fig. 4에서 볼 수 있듯이, 단계 I의 종료 후 회수된 시료는 화학적 형태를 확인하기가 어려웠으며 화학적 구조상으로 불안정한 형태를 이루고 있을 것으로 사료된다. 반면, 단계 II의 종료 후 채취된 시료는 거의 대부분이 PrOCl 로 전환되었음을 확인할 수 있었다. Fig. 2와 Fig. 4에 따르면, PrOCl 은 약 900 °C에서부터 열적감량 즉, 염소의 해리가 다시 시작되어 약 1300 °C에서 종료되었는데 이 때 회수된 Praseodymium 화합물은 PrO_2 와 Pr_6O_{11} 등의 형태를 이루고 있었다. 일반적으로 Cerium을 제외한 희토류 원소들의 산화물은 육방정계의 결

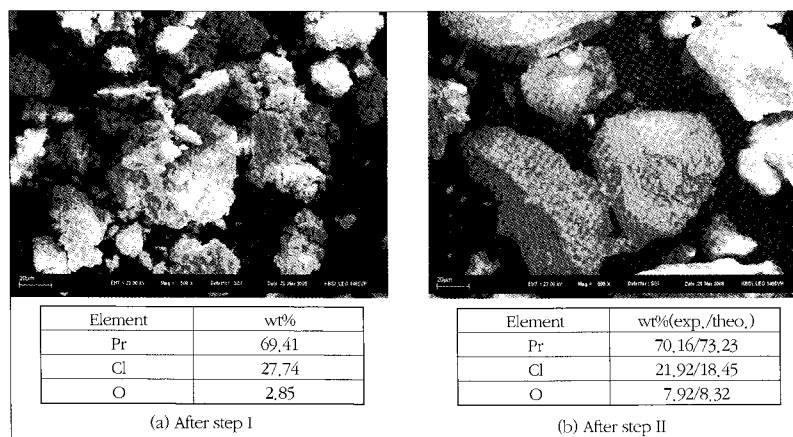


Fig. 3. SEM images and EDS results of samples obtained after step I and II in Fig. 2 (exp. is a experimental result and theo. is a theoretical value for one mole of PrOCl).

정인 RE₂O₃로 Re³⁺의 형태를 가진다. 그러나 Praseodymium은 산소의 양에 따라 생성되는 결정구조가 달라지는데 산소가 충분하지 않을 경우엔 육방정계 결정인 Pr₂O₃의 형태로 생성되고 산소가 충분히 존재할 때는 등축정계 결정인 PrO₂ 또는 Pr₆O₁₁의 형태로 생성되어 물리적 구조가 Pr³⁺ 형태에서 Pr⁴⁺ 형태로 전환된다(9,10). 본 연구에서는 고순도의 산소를 충분히 공급하였기 때문에 후자와 같은 결과를 얻은 것으로 판단되며 원소주기율표상에서 다른 희토류 원소들과 Cerium 사이에 존재하는 Praseodymium이 이들의 특성을 함께 가지고 있음을 확인할 수 있었다. 이상의 결과를 통해 수분을 가지고 있지 않는 PrCl₃는 약 400 °C에서부터 PrOCl로의 전환이 활발하게 진행되고 약 600 °C에서 그 전환반응이 종료되며 고온에서 산소가 충분할 때 PrOCl은 등축정계의 결정인 PrO₂ 또는 Pr₆O₁₁의 형태로 전환됨을 알 수 있었다.

나. 산소분산에 의한 LiCl-KCl 공융염내 PrCl₃의 산화특성

PrCl₃의 열중량분석결과를 바탕으로 산소분산법을 이용한 LiCl-KCl 공융염내 PrCl₃ 산화실험의 운전온도를 설정하였으며, 각 온도에서 반응시간에 따라 PrCl₃가 PrOCl로 전환되는 반응효율을 살펴보기 위해 일정시간(60분) 간격으로 시료를 일부 채취하여 Praseodymium 농도를 분석하였다. 앞에서 살펴본바와 같이 PrCl₃는 산소와 반응하여 PrOCl로 전환된다. 이때 발생하는 PrOCl은 PrCl₃와 달리 공융염내에서 불용성으로 존재하여 공융염내 Praseodymium의 농도분석을 통해 PrCl₃의 전환율을 계산할 수 있다. Fig. 5는 각 운전온도에서 시간에 따른 PrCl₃의 전환율을 나타낸 것이다. Fig. 5에 따르면 400 °C에서는 산소분산시간이 증가하여도 전환율이 거의 일

정하였고 전환율이 약 33%로 아주 낮았다. 그러나 450 °C 이상의 운전온도에서는 산소분산시간에 따라 전환율이 확연하게 증가하였으며, 열중량분석결과와 유사하게도 600 °C 이상의 온도인 650 °C의 운전온도에서 공융염내 산소를 6시간 동안 분산시켰을 때 거의 모든 PrCl₃가 불용성 화합물로 전환되었다. 650 °C의 운전온도에서 실험을 실시한 후 냉각하여 얻어진 공융염의 형태는 Fig. 6과 같다. Fig. 6에서 볼 수 있듯이 생성된 불용성 화합물 즉, PrOCl은 공융염의 바닥으로 침전함을 알 수 있다. 하지만 열중량분석결과와 비교할 때 공융염내에서 PrCl₃의 전환반응이 쉽게 진행되지 않음을 알 수 있다. 열중량분석시에는 고체상의 PrCl₃에 직접적으로 산소를 주입함에 따라 두 물질간의 접촉확률이 높으며 이로 인해 전환반응이 효과적으로 나타날 수 있으나 액상의 공융염내 산소를 분산시켜 PrCl₃를 산화하는 산소분산법은 전자에 비해 산소

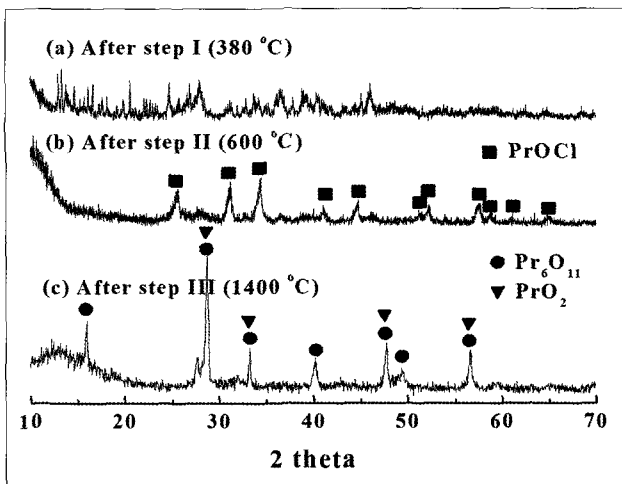


Fig. 4. XRD-patterns of samples obtained after step I, II and III in Fig. 2.

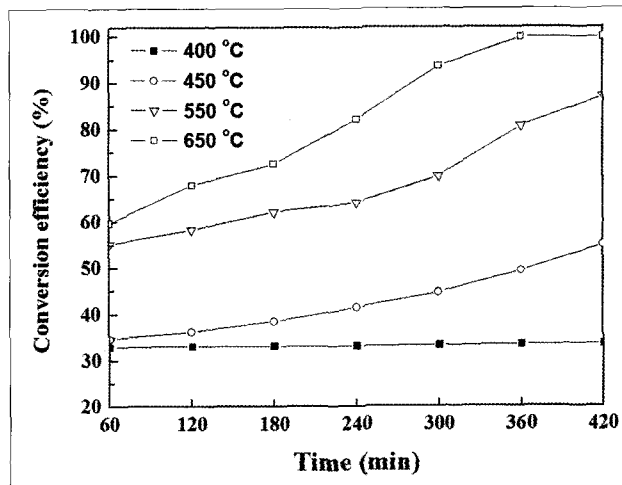


Fig. 5. Conversion efficiency of PrCl₃ to PrOCl in an oxidation test of PrCl₃ in LiCl-KCl molten salts by an oxygen sparging.

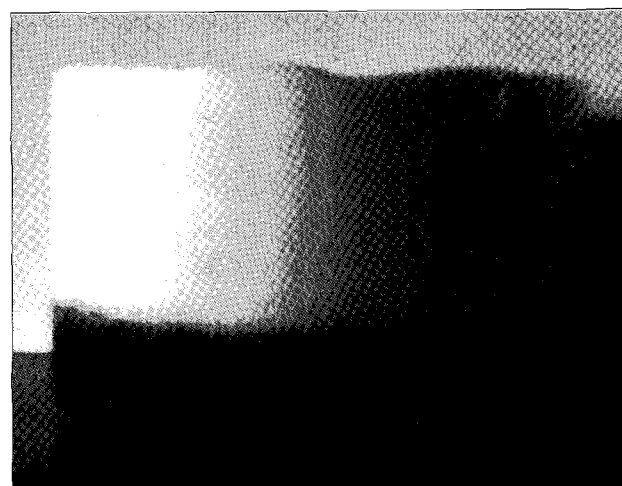


Fig. 6. Photo of a product generated from an oxidation test of PrCl₃ in LiCl-KCl molten salt by an oxygen sparging.

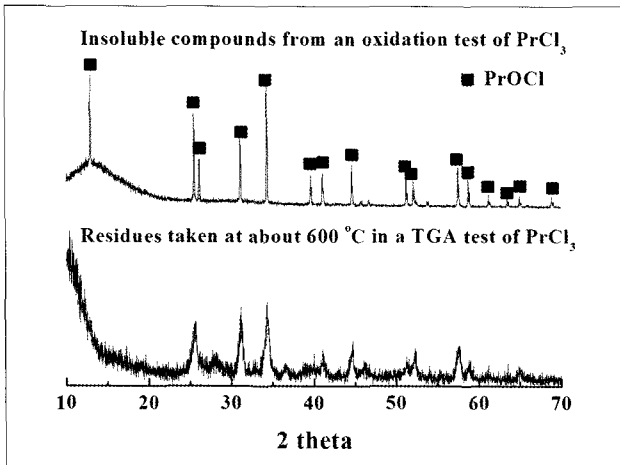


Fig. 7. XRD-patterns of insoluble compounds obtained from an oxidation test of PrCl_3 in LiCl-KCl molten salt and residues taken at 600 °C in a TGA test of PrCl_3 .

와 PrCl_3 의 접촉확률이 낮기 때문에 PrCl_3 의 전환반응이 쉽게 진행되지 않는 것으로 판단되며 공용염내 산소의 분산상태가 PrCl_3 의 전환율에 큰 요인이 됨을 예측할 수 있다. 따라서 공용염내 PrCl_3 가 불용성 화합물로 전환하는 반응을 효과적으로 수행하기 위해서는 공용염내 공급하는 산소의 유량과 분산방법에 큰 비중을 두어야 할 것이다. 공용염내 PrCl_3 의 산화 후 PrCl_3 가 전환된 형태를 확인하기 위해 실험종료 후 얻어진 시료를 순수에 용해하여 불용성 잔류물을 회수하였고, XRD를 이용하여 그 불용성 잔류물의 구조분석을 실시하였으며, 그 결과를 600 °C까지 열중량분석을 실시한 후 얻어진 시료의 회절분석결과와 비교하고자 Fig. 6에 함께 나타내었다. Fig. 6에서 보는 바와 같이 산소조건하에서 공용염내 PrCl_3 는 열중량분석결과와 결정피크위치가 유사한 PrOCl 로 전환되었으며 이를 통해 공용염내 PrCl_3 는 열중량분석결과와 유사한 거동을 한 것으로 판단된다. 따라서 산소분산법을 이용한 공용염내 PrCl_3 의 산화는 배기가스내 염소농도의 분석을 통해 반응상황을 예측할 수 있을 것으로 사료되며, 이상의 결과를 통해 산소분산법에 의한 공용염내 희토류염화물의 산화공정에서 배출되는 배기가스내 염소가스의 제어방안을 설정하는데 좋은 자료로 활용할 수 있을 것이다.

VI. 결론

본 연구에서는 산소분위기하 비등온조건에서 PrCl_3 의 열중량분석을 실시하였으며, 이 결과를 바탕으로 산소분산법에 의한 LiCl-KCl 공용염내 PrCl_3 의 열적거동을 살펴보았다. PrCl_3 의 열중량분석결과에 따르면, 약 380 °C까지 PrCl_3 에서 염소의 분리가 급격하게 발생되고 약 600 °C에서 PrCl_3 가

PrOCl 로 전환되는 반응이 종료되는 것으로 확인되었다. 산소분산법에 의한 LiCl-KCl 공용염내 PrCl_3 의 전환효율은 열중량분석시에 비해 낮았으나 거의 유사한 거동을 하였으며, 650 °C 이상의 운전온도에서 PrCl_3 가 공용염내 불용성 화합물인 PrOCl 로 활발하게 전환되어 공용염 바닥으로 침전됨을 확인할 수 있었다. 이상의 실험결과를 통해 산소분산법을 이용하여 공용염내 염화물상으로 용해되어 있는 방사성 희토류 핵종 Praseodymium을 공용염내에서 불용성 화합물로 존재하는 PrOCl 로 전환시켜 효과적으로 분리할 수 있으며, 배기가스내 염소농도의 분석을 통해 공용염내 PrCl_3 의 반응상황을 확인할 수 있을 것으로 사료된다.

참고문헌

- [1] O. Shirai, M. Iizuka, T. Iwai, Y. Arai, "Electrode reaction of Pu^{3+}/Pu couple in LiCl-KCl eutectic Melts: Comparison of the electrode reaction at the surface of liquid Bi with that at a solid Mo electrode," *Analytical Sciences*, 17, pp. 51-57 (2001).
- [2] 유재형, 이병직, 이한수, 김응호, "고온전해분리 기술의 개요 및 기존 핵연료주기 대체 기술로서의 적합성 검토", *방사성폐기물학회지*, 5(4), pp. 283-295 (2007).
- [3] C. C. Mcpheeters, R. D. Pierce, T. P. Mulcahey, "Application of the pyrochemical process to recycle of actinides from LWP spent fuel," *Prog. Nucl. Energy*, 31, pp. 175-186 (1997).
- [4] 김정국, 김광락, 김인태, 안도희, 이한수, "파이로프로 세싱 발생 LiCl 염폐기물의 열발생", *방사성폐기물학회지*, 7(2), pp. 73-78 (2009)
- [5] M. Iizuka, T. Koyama, N. Kondo, R. Fijita and H. Tanaka, "Actinides recovery from molten salt/liquid metal system by electrochemical methods," *J. Nucl. Mater.*, 247, pp. 183 (1997).
- [6] Y. J. Cho, H. C. Yang, H. C. Eun, E. H. Kim and J. H. Kim, "Oxidation of Lanthanum Chloride in a LiCl-KCl Eutectic Molten Salt Using Oxygen Sparging Method," *J. Ind. Eng. Chem.*, 11(5), pp. 707-711 (2005).
- [7] Y. J. Cho, H. C. Yang, H. C. Eun, E. H. Kim, I. T. Kim, "Characteristics of oxidation reaction of rare-

- earth chlorides for precipitation in LiCl-KCl molten salt by oxygen sparging," *J. Nucl. Sci. Technol.*, 43(10), pp. 1280-1286 (2006).
- [8] G. Haeseler and F. Matthes, *J. Less-Common Met.*, 9, pp. 133-151(1965).
- [9] M. Ozawa, R. Onoe and H. Kato, "Formation and decomposition of some rare earth (RE=La, Ce, Pr) hydroxides and oxides by homogeneous precipitation," *J. Alloy. Compd.*, 408-412, pp. 556-559 (2006).
- [10] Y. Casterillejo, M. R. Bermejo, E. Barrado, A. M. Martínez and P. D. Arocas, "Solubilization of rare earth oxides in the eutectic LiCl-KCl mixture at 450 °C and in the equimolar CaCl₂-NaCl melt at 550 °C," *J. Electroanal. Chem.*, 545, pp. 141-157 (2003).