

## A study on dehydration of rare earth chloride hydrate

### 염화 희토류 수화물의 탈수화에 관한 연구

Tae-Kyo Lee<sup>1)</sup>, Yong-Zun Cho\*, Hee-Chul Eun\*, Sung-Mo Son\*, In-Tae Kim\* and Taek-Sung Hwang

Chungnam National Uiversity, Daehakro 99, Yuseong-gu, Daejeon

\*Korea Atomic Energy Research Institute, Daedeokdaero 989-111, Yuseong-gu, Daejeon

이태교<sup>1)</sup>, 조용준\*, 은희철\*, 손성모\*, 김인태\*, 황택성

충남대학교, 대전광역시 유성구 대학로 99

\*한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 대덕대로 989번길 111

(Received March 27, 2012 / Revised April 26, 2012 / Approved May 02, 2012)

#### Abstract

The dehydration schemes of rare earth (La, Ce, Nd, Pr, Sm, Eu, Gd, Y) chloride hydrates was investigated by using a dehydration apparatus. To prevent the formation of the rare earth oxychlorides, the operation temperature was changed step by step (80→150→230°C) based on the TGA (thermo-gravimetric analysis) results of the rare earth chloride hydrates. A vacuum pump and preheated Ar gas were used to effectively remove the evaporated moisture and maintain an inert condition in the dehydration apparatus. The dehydration temperature of the rare earth chloride hydrate was increased when the atomic number of the rare earth nuclide was increased. The content of the moisture in the rare earth chloride hydrate was decreased below 10% in the dehydration apparatus.

**Key words** : Dehydration, rare-earth chloride hydrates, Anhydrous rare-earth chlorides

#### 요 약

염화희토류 수화물( $\text{RECl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ) 내 존재하는 수분을 제거하기 위하여 탈수화 장치를 제작하여 8가지 (La, Ce, Nd, Pr, Sm, Eu, Gd, Y) $\text{Cl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 에 대한 탈수화 실험을 수행하였다. 탈수화 과정 중 희토류옥시염화물의 형성을 억제하기 위하여 TGA 분석을 바탕으로 하여 단계적인 온도 상승(80→150→230°C) 구간을 설정하였으며 증발된 수분의 원활한 이동을 위하여 예열된 Ar 가스와 vacuum pump를 이용하였다. 각 온도구간에서의 탈수화 정도를 살펴본 결과  $\text{YCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 를 제외한 염화희토류 수화물은 원자번호가 높을수록 높은 온도에서 더 많은 탈수화가 일어남을 알 수 있었다. 탈수화 과정 후 희토류옥시염화물의 형성은 보이지 않았으며 염화 희토류 수화물 내 수분을 10%이하로 감소시킬 수 있었다.

**중심단어** : 탈수화, 염화희토류 수화물, 무수염화희토류

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

## I. 서론

사용 후 핵연료의 처리를 위한 습식법의 대안으로 건식기술인 pyroprocessing이 현재 원자력기술을 보유한 많은 국가에서 연구가 활발하게 진행되고 있다. 이러한 건식처리공정에서는 희토류 염화물을 함유한 LiCl-KCl 공융염 폐기물이 상당량 발생하게 되는데 발생하는 염폐기물에서 희토류 핵종과 순수한 염을 분리하여 순수한 염을 재활용하는 기술은 경제적 측면과 고준위 폐기물의 부피를 최소화하는 측면에서 매우 중요하다[1-3]. 현재 한국원자력연구원에서는 공융염폐기물 내 희토류 핵종을 분리하는 연구가 활발히 진행 중이며 많은 실험을 수행하고 있다. 실험수행에 있어서 공융염내 희토류염화물을 용융시킴으로서 실제 파이로 공정에서 발생하는 공융염폐기물 내 희토류 핵종의 농도를 구현한다. 이때 사용되는 희토류 염화물은 매우 높은 흡습성을 가지고 있으며 일반 상용화 시약 또한 많은 양의 수분을 포함하고 있어 실험에 바로 사용하기에는 적합하지 않으며 사용하기 위해 전처리 과정을 꼭 필요로 한다. 무수의 희토류 염화물이 상용화 되어 있으나 가격이 매우 높고 양 또한 매우 적어 사용에 많은 제약이 따른다.

희토류염화물은 초전도반도체, 고밀도 기억소자, 레이저, 특수합금제, 정유촉매제, 특수유리, 세라믹, 영구자석, 형광램프 등 많은 신소재 첨단 산업 분야에 사용되고 있으며 대부분 무수의 희토류 염화물을 필요로 하고 있어 무수 희토류 염화물을 얻기 위해 많은 연구가 수행되어져 왔다[4,5]. 염화희토류 수화물의 탈수화에 있어서 희토류옥시염화물(REOCl)이 열처리 과정동안 생성될 수 있으며 이러한 화합물의 형성을 억제하는 것이 탈수공정에서 중요하다. 염화희토류 수화물의 탈수화 공정에서 희토류옥시염화물의 형성을 억제하기 위한 방법으로 몇몇 연구자들에 의해 flow gas 내 HCl이나 Cl<sub>2</sub>를 주입하는 탈수화 기술에 대한 연구가 수행되었다[6,7]. 하지만 HCl이나 Cl<sub>2</sub>를 사용하는 기술은 고순도의 무수 희토류 염화물을 얻을 수 있으나 염소가스의 환경적 규제로 인해 배출되는 가스의 후처리가 필요한 단점이 있다. 무수의 희토류 염화물을 얻기 위한 다른 방법으로 REOCl을 고온에서 탄소 및 염소와 반응시켜 무수의 희토류 염화물을 얻는 기술이 있다. 하지만 탄소 및 염소로 직접 염소화 시키는 방법은 탄화수소의 생성으로 생성된 무수희토류 염화물의 순도가 낮으며 염소화 탄화수소의 발생으로 환경적으로 부적절하며 고온(1100-1200℃)이 요구되어 반응기 부식의 문제를 발생시킨다. 또 다른 방법으로 희토류 산화물을 NH<sub>4</sub>Cl을 이용하여 RECl<sub>3</sub>로 직접 전환시키는 기술이 있다. 그러나 높은 전환율을 얻기 위해

과량의 NH<sub>4</sub>Cl사용을 필요로 하고 반응 후 남은 NH<sub>4</sub>Cl의 후처리 과정이 필요한 단점들이 있다[8].

본 연구에서는 무수의 희토류 염화물을 얻기 위하여 염화희토류 수화물에 대한 수분제거장치를 제작하였으며, 탈수화 공정에서 환경적 제약과 후처리 문제를 발생시키지 않기 위해 어떠한 chlorination agent를 사용하지 않고 REOCl의 형성을 억제하여 무수의 희토류 염화물을 얻기 위한 실험을 수행하였다.

## II. 실험장치 및 방법

### 가. 열중량 분석

희토류 염화 수화물의 탈수화 실험에 앞서 온도에 따른 염화희토류 수화물의 탈수화 정도를 살펴보기 위하여 8가지(La, Ce, Nd, Pr, Sm, Eu, Gd, Y) 상용 염화희토류 수화물 시약에 대하여 열중량분석을 수행하였다. 열중량분석에는 Alfa Aesar사의 RE(La, Ce, Nd, Pr, Sm, Eu, Y)Cl<sub>3</sub> · xH<sub>2</sub>O(99.9%), GdCl<sub>3</sub> · xH<sub>2</sub>O(99.9%)을 20-25mg 사용하였으며 Seiko(TG/DTA 6300) 열중량분석 장치를 이용하였다. N<sub>2</sub> 분위기에서 flow rate 200mL/min, 승온속도 10℃/min의 조건에서 측정하였다.

### 나. 단계별 온도 상승에 의한 탈수화 실험

본 연구에 사용된 염화희토류 수화물 내 존재하는 수분의 제거를 위한 탈수분 장치의 개략도를 Fig. 1에 나타내었다. 탈수분장치는 탈수화과정에서 염화희토류 수화물 사이에 원활한 가스흐름을 위하여 pyrex glass chamber 내에 sintered plate가 장착되어 있으며 chamber 외부에 맨틀히터를 설치하였다. 염화희토류 수화물의 탈수화과정 동안 chamber 상부 chamber와 하부(sintered plate상부) 그리고 맨틀히터 세 곳

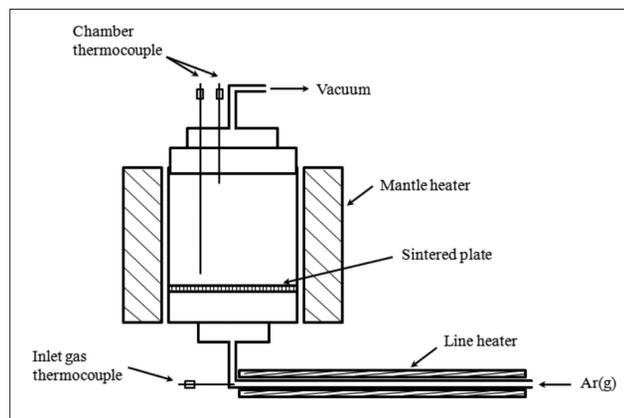


Fig. 1. Layout of a radwaste drum assay facility.

에 각각의 thermocouple을 설치하여 온도를 측정하였고 염화희토류 수화물이 놓여진 sintered plate 상부의 온도를 측정하여 탈수화 반응온도를 조절하였다. 탈수화과정 동안 희토류옥시염화물(REOCl)의 형성을 방지하기 위하여 단계적인 반응온도구간을 80→150→230℃로 설정하였으며 각 온도구간별 승온속도는 3℃/min로 하였다. 각각의 온도에서 증발된 수분이 충분히 빠져나갈 수 있도록 두 시간씩 탈수화과정이 이루어졌다. 염화희토류 수화물 내 수분의 체류시간을 줄이고자 chamber 하부에는 가스라인과 라인히터를 연결하여 80℃로 preheating 된 Ar 가스를 10 L/min 유량으로 주입하였다. 또한 chamber상부에 vacuum pump를 연결하여 탈수화과정 동안 수분이 원활히 빠져나갈 수 있도록 하였다. 염화희토류 수화물의 탈수화 실험에는 8가지(La, Ce, Nd, Pr, Sm, Eu, Gd, Y) 희토류염화물 30 g에 대하여 수행하였으며 사용된 시약은 Alfa Aesar사의 RE(La, Ce, Nd, Pr, Sm, Eu, Y)Cl<sub>3</sub> · xH<sub>2</sub>O(99.9%), GdCl<sub>3</sub> · xH<sub>2</sub>O(99.9%)를 사용하였다. 각각의 반응온도 단계에서의 탈수화과정 후 염화희토류 내 존재하는 수분의 양을 gravimetric silver chloride method로 측정하였다. 각 반응온도에서 탈수화과정이 이루어진 후 샘플 5 g을 glove box내에서 채취하여 분석하였으며 분석과정에서 탈수화 된 염화희토류를 증류수에 용해시킨 후 불용성 침전물이 생기면 이는 탈수화과정에서 REOCl의 형성이 일어났음을 쉽게 눈으로 확인할 수 있다. Heavy lanthanides의 경우 증류수에 용해 후 hydroxide형성으로 용액 전체가 유백색을 보이며 이 때 concentrated HNO<sub>3</sub>를 한두 방울을 투입하면 hydrolysis를 억제하여 투명한 액체가 됨을 확인할 수 있다. HNO<sub>3</sub>투입 후에도 용액에 불용성 침전물 보이면 이는 탈수화과정에서 REOCl이 형성된 것으로 볼 수 있다[9].

### III. 실험결과 및 고찰

#### 가. 열중량 분석 결과

상용 LaCl<sub>3</sub> · xH<sub>2</sub>O시약에 대한 열중량분석 결과를 Fig. 2(a)에 나타내었다. 40℃에서 첫 무게감량이 시작되며 온도가 상승함에 따라 꾸준한 무게감량 curve를 보이지만 115, 155℃ 부근에서는 무게감량정도가 약해짐을 알 수 있다. 195℃ 이상의 온도에서는 더 이상 무게가 감소되지 않으며 최종적으로 33.8%의 무게감량이 이루어진 후 탈수분이 종결됨을 보였다. CeCl<sub>3</sub> · xH<sub>2</sub>O시약의 열중량분석 결과(Fig. 2(b))에서는 40℃에서 무게감량이 시작되며 148℃까지 탈수화가 진행됨에 따라 29.3%의 무게가 꾸준히 감소됨을 보이다 148-162℃ 온도 구간에서 무게감량이 일어나지 않는다. 이후 162℃ 이상의 온

도에서 6.9%의 무게감량이 더 일어남을 보였다. 200℃에서 무게감량이 종결되었으며 200℃ 이상의 온도에서는 무게감량 변화를 보이지 않으며 최종적으로 34.2%의 무게에 해당하는 수분이 탈수화되었다. PrCl<sub>3</sub> · xH<sub>2</sub>O시약의 열중량분석 결과를 Fig. 2(c)에 나타내었다. 50℃에서 무게감량이 시작되며 온도가 증가함에 따라 탈수화 된 수분의 꾸준한 무게감량을 보이다 166-175℃사이 온도에서는 무게감량이 나타나지 않고 탈수화가 정체됨을 보였다. 온도가 더 상승함에 따라 다시 무게감량을 보이며 213℃까지 총 30.4%의 무게감량이 일어나며 213℃ 이상에서는 더 이상의 무게감량 없이 탈수화가 종결되었음을 알 수 있다. NdCl<sub>3</sub> · xH<sub>2</sub>O시약의 열중량분석 결과(Fig. 2(d))에서는 첫 무게감량은 50℃에서 시작되지만 60℃까지는 큰 무게감량변화가 없으며 이후 온도에서 급격한 무게감량이 일어난다. 155-170℃ 온도 구간에서 무게감량 변화를 보이지 않으며 최종적인 무게감량은 210℃에서 종결됨을 알 수 있다. 이 때 총 32.8%의 무게가 감량되었다. 상용 SmCl<sub>3</sub> · xH<sub>2</sub>O시약에 대한 열중량분석 결과를 Fig. 2(e)에 나타내었다. 70℃에서 첫 무게감량이 시작되며 183-204℃의 온도구간에서 무게감량이 정체되지는 않으나 매우 서서히 일어남을 보였다. 204℃ 이상의 온도에서 또 다시 무게감량이 원활히 이루어져 245℃에서 최종적으로 35.1%의 무게가 감소됨을 알 수 있다. EuCl<sub>3</sub> · xH<sub>2</sub>O시약의 열중량분석 결과(Fig. 2(f))에서는 첫 무게감량은 60℃에서 시작되지만 75℃까지는 큰 무게감량변화가 없으며 이후 급격한 무게감량 변화를 보였다. 172-190℃에서 무게감량의 정체가 일어나며 이후 온도에서 240℃까지 무게감량 변화를 다시 보이며 최종적으로 32.4%의 무게감량이 나타났다. 상용 GdCl<sub>3</sub> · xH<sub>2</sub>O에 대한 열중량분석 결과(Fig. 2(g))에서는 65℃에서 무게감량이 시작되며 75℃까지는 무게감량이 크게 일어나지 않으며 이후 꾸준한 무게감량을 보였다. 무게감량의 정체를 보이는 온도구간은 보이지 않으나 210℃ 부근에서 무게감량 정도가 약해지다 이후 온도에서 다시 급격하게 무게감량이 일어난다. 265℃의 높은 온도에서 무게감량이 종결되었으며 최종적으로 35.6%의 무게가 감소되었다. 상용 YCl<sub>3</sub> · xH<sub>2</sub>O시약에 대한 열중량분석 결과를 Fig. 2(h)에 나타내었다. 60℃에서 첫 무게감량이 시작되지만 80℃까지는 큰 무게감량변화를 보이지 않으며 이후 온도에서 급격한 무게감량을 보였다. 무게감량이 정체되는 온도구간은 보이지 않으나 230℃ 부근에서 약간의 무게감량 정도가 약해짐을 알 수 있다. 280℃이상의 온도에서도 무게감량이 종결되지 않고 계속해서 무게가 감소함을 보인다.

8가지(La, Ce, Nd, Pr, Sm, Eu, Gd, Y) 상용 염화희토류 수

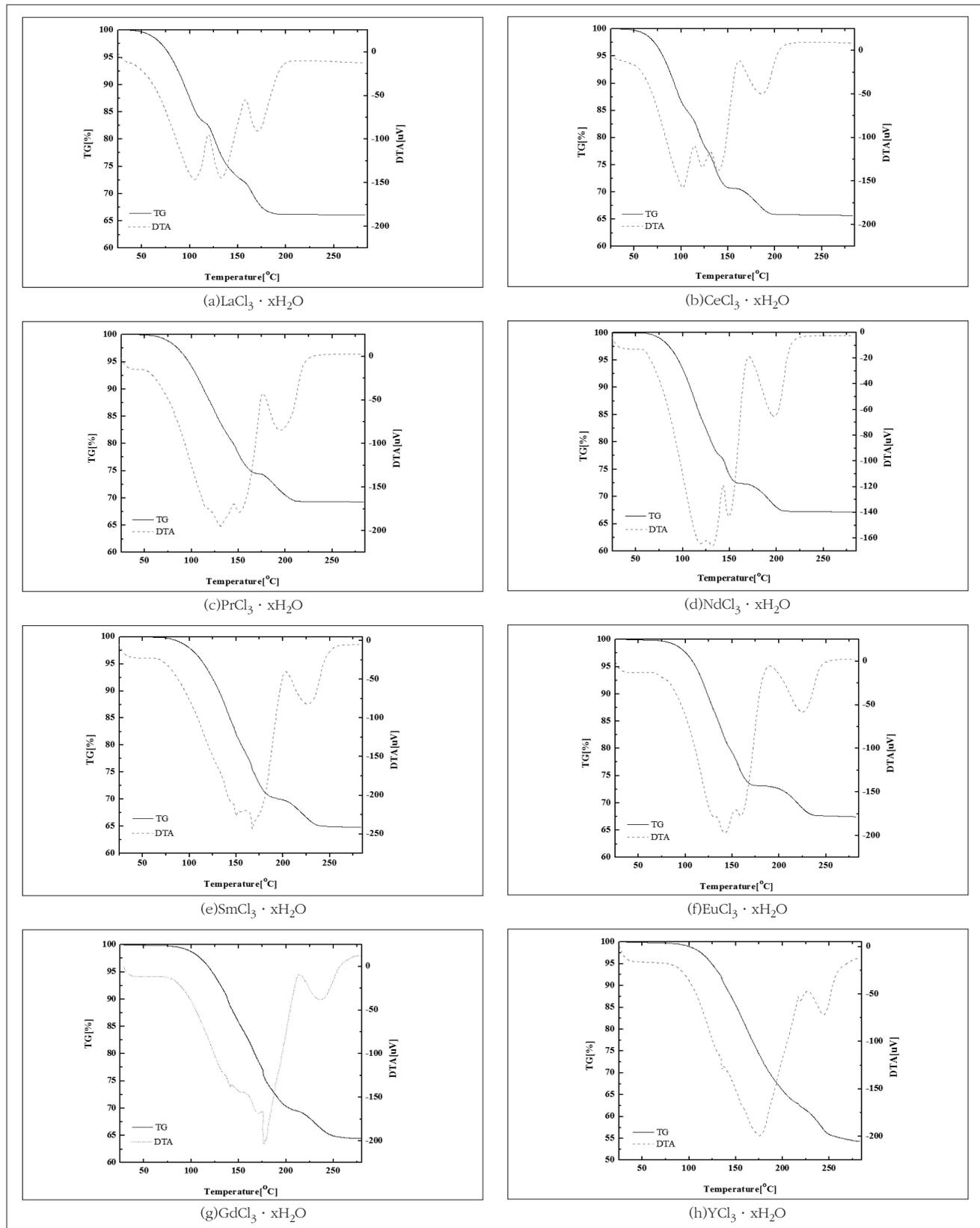
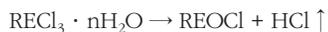


Fig. 2. TG/DTA curves of  $\text{RECl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  raw materials.

화물 시약에 대한 열중량분석을 수행해본 결과  $\text{LaCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  를 제외한 모든 염화희토류 수화물의 무게감량 curve에서 무게감량이 정체되거나 그 정도가 감소되는 온도구간이 존재함을 알 수 있다. 이러한 2단계 증발은 탈수가 진행됨으로서 염화희토류에 존재하는 수분의 함량이 낮아져 조기와 다른 수화물의 형성으로 수분의 증기압이 낮아진 요인으로 판단된다 [10]. 감량된 무게를 계산함으로써 이때의 염화희토류 수화물 내 수분의 함량은  $x=1-2$  정도임을 확인할 수 있으며 이는  $x=1-2$ 까지의 염화희토류 수화물 내 수분은 비교적 낮은 온도에서 쉽게 탈수되지만 완벽한 탈수를 위해서는 더 높은 온도가 필요함을 알 수 있다.  $\text{YCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  시약을 제외한 염화희토류 염화물 시약은 원자번호가 높을수록 비교적 탈수율이 시작되는 온도가 높아지며 La, Ce의 경우 40°C이며, Pr, Nd의 경우 50°C, Sm, Eu, Gd의 경우 각각 70, 75, 75°C이다. 또한 최종적인 탈수화를 위한 온도 또한 원자번호가 높아질수록 비교적 더 높은 온도가 필요함을 알 수 있으며 그 온도는 각각 La=195°C, Ce=200°C, Pr=213°C, Nd=210°C, Sm=245°C, Eu=240°C, Gd=265°C이다.  $\text{YCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  시약의 경우 다른 염화희토류 시약에 비해 더 높은 탈수화 공정온도가 필요한 것을 알 수 있으며 최종적인 탈수를 위해서는 285°C 이상의 온도가 필요함을 알 수 있다.

열중량분석 결과 각각의 염화희토류 수화물이 온도에 따라 탈수화 정도가 다르고 최종적인 탈수율을 위한 온도가 다를 수 있다. 하지만 250°C 이상에서의 탈수화반응은 고온에서의 탈수화로 인해 REOCl을 형성할 수 있으며 화학반응식은 다음과 같다[11].



이를 방지하기 위하여 본 염화희토류 수화물의 탈수화 실험에서는 탈수화온도를 80→150→230°C로 단계적으로 상승시켰다. 각각의 온도에서 충분한 탈수화 시간과 Bulk gas flow에 의한 gaseous water의 원활한 이동이 이루어지면 230°C 이상의 온도를 필요로 하는 염화희토류 수화물에 대해서도 충분히 탈수화가 일어날 것이라 판단하였다.

#### 나. 단계별 온도에 따른 염화희토류 수화물의 탈수화 정도

8가지(La, Ce, Nd, Pr, Sm, Eu, Gd, Y) 염화희토류 수화물의 탈수화 과정 중 각 단계별 온도에서의 탈수화 정도를 gravimetric silver chloride method로 확인해 보았으며 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 탈수화정도를 측정하는 과정에

서 8가지 염화희토류의 모든 단계별 온도에서 REOCl의 형성은 확인되지 않았다.

먼저  $\text{LaCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 의 탈수화 과정 중 각 단계별 온도에서의 탈수화 정도를 Fig. 3(a)에 나타내었다. 탈수화 반응 전 상용  $\text{LaCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  시약은  $x=7.3$ 의 수분을 포함하고 있으며 첫 번째 온도단계인 80°C에서 두 시간 반응 후 시약 내 수분의 함량은  $x=3.2$ 를 보였다. 이어서 반응 온도를 150°C로 상승시켜 두 시간 동안의 탈수화를 거친 시약의 수분 함량은  $x=0.9$ 로 대부분의 수분이 탈수화 되었음을 알 수 있으며 230°C에서 두 시간 반응 후  $x=0.3$  정도의 수분 함량을 보였다. 탈수화반응 종결 후 34.7% 정도의 무게가 감소되고 수분은 96%정도가 제거되며 각 반응 온도에 따라 수분의 함량이  $x=7.3 \rightarrow 3.2 \rightarrow 0.9 \rightarrow 0.3$ 으로 감소하였다.

$\text{CeCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 에 대한 각 단계별 온도에서의 탈수화 정도를 확인해 본 결과 Fig. 3(b)와 같이 탈수분 전 상용시약의 경우  $x=7.7$ 의 수분함량을 보였다. 80°C에서 두 시간의 탈수반응 후 수분의 함량은  $x=3.5$ 로 나타났으며 150°C에서 두 시간 탈수 후에는  $x=1.0$ 을 보이며 대부분의 수분이 탈수됨을 보였다. 230°C에서 반응 후 수분함량이  $x=0.2$ 로 감소되며 최종적으로 35.7%의 무게감량이 일어남을 알 수 있었다. 각 반응 온도에 따라 수분의 함량이  $x=7.7 \rightarrow 3.5 \rightarrow 1.0 \rightarrow 0.2$ 로 감소함을 확인하였으며 97%의 수분이 제거되었다.  $\text{PrCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  시약에 대한 탈수화실험 후 수분함량 측정결과(Fig. 3(c))에서는 탈수화 전 상용시약의 수분함량이 다른 염화희토류 수화물에 비해 상대적으로 적으며  $x=6.7$ 의 수분함량을 가지고 있음을 확인하였다. 80→150→230°C 각 단계별 온도에서 두 시간씩의 탈수화 공정에서 수분의 함량은  $x=6.7 \rightarrow 3.0 \rightarrow 1.2 \rightarrow 0.2$ 로 탈수화가 일어나며 최종적으로 총 30.5%의 무게감량과 97%의 수분제거율을 보였다.  $\text{NdCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  시약에 대한 탈수화 과정 중 각 단계별 온도에서의 탈수화 후 수분함량을 Fig. 3(d)에 나타내었다. 탈수화 반응 전 상용시약은  $x=7.5$ 의 수분함량을 가지고 있으며, 탈수화 과정 중 다른 희토류 염화물에 비해 80°C에서의 탈수화 과정에서 높은 탈수화 정도를 보였다. 80°C에서 반응 후 수분함량은  $x=2.6$ 을 보였으며 이후 150, 230°C에서의 탈수화 반응 후 수분함량은  $x=1.5, 0.4$ 로 탈수화가 이루어짐을 알 수 있었다. 각 단계별온도에 따라 수분함량은  $x=7.5 \rightarrow 2.6 \rightarrow 1.5 \rightarrow 0.4$ 로 감소하며 총 34.8%의 무게감량과 95%의 수분이 제거됨을 확인하였다.  $\text{SmCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 의 경우(Fig. 3(e))는 탈수분 전 상용시약은  $x=7.8$ 의 수분을 가지고 있으며 80°C에서 두 시간의 반응으로 수분함량이  $x=3.6$ 으로 감소된다. 150, 230°C에서의 탈수분 과정 후 시약 내 수분은  $x=2.0, 0.4$ 로 감소됨을 확인되었으며 각 온도에 따라  $x=7.8 \rightarrow 3.6 \rightarrow 2.0 \rightarrow 0.4$ 로 수분함

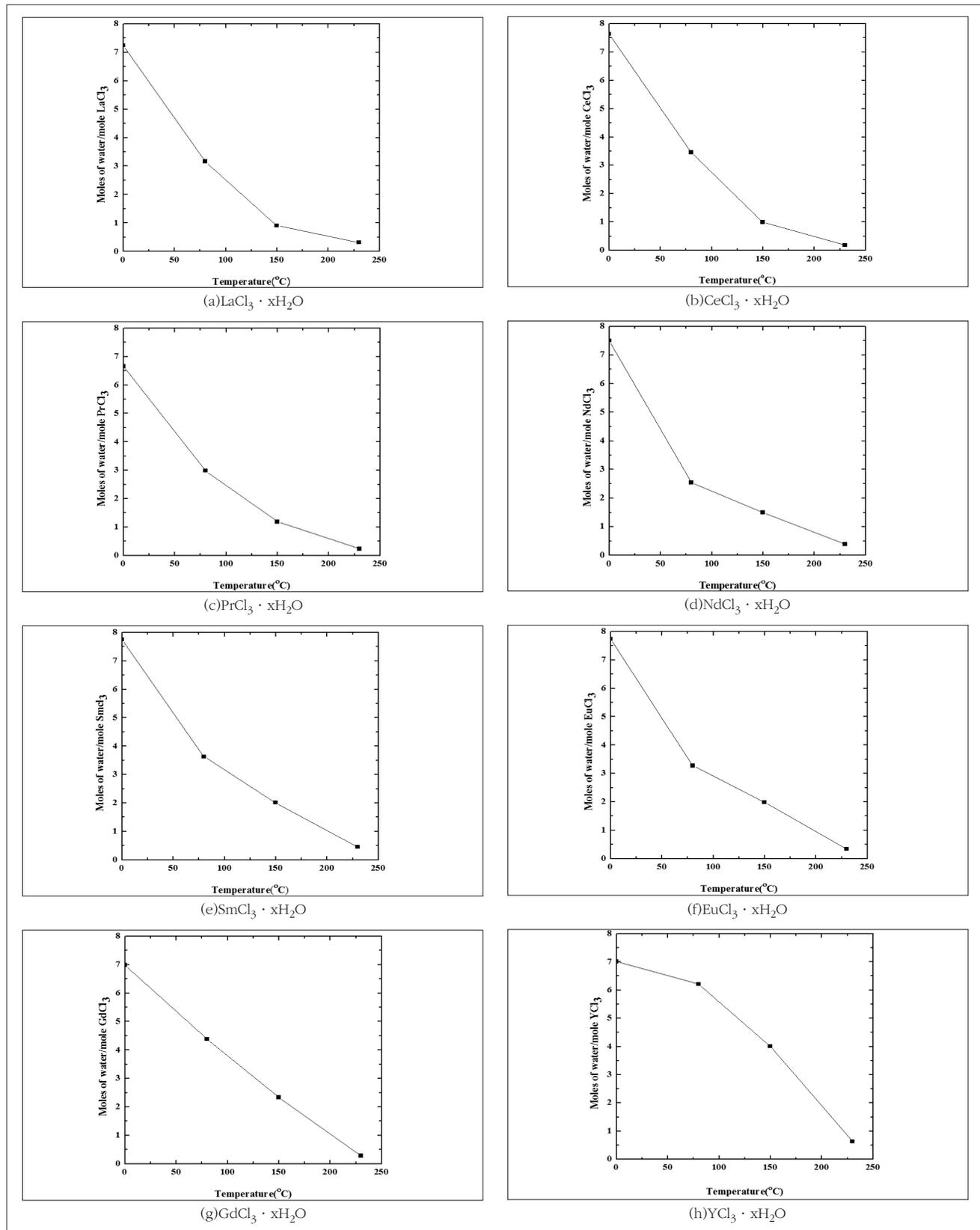


Fig. 3. Dehydration results of  $\text{RECl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  raw materials.

량이 감소되었다. 최종적으로 총 33%의 무게가 감량되었으며 95%의 수분이 제거되었다.  $\text{EuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 의 경우(Fig. 3(f))  $\text{SmCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 와 각 반응온도에서 비슷한 탈수화 정도를 보였으며 반응종결 후 32.9%의 무게감소가 일어났으며 96%의 수분이 제거되었다. 수분함량은 온도에 따라  $x=7.8 \rightarrow 3.3 \rightarrow 2.0 \rightarrow 0.3$ 로 탈수화가 진행되었다. Eu와 Sm의 경우 앞서 언급한 희토류 시약과 비슷한 탈수 양상을 보이거나 150°C까지의 탈수화에서 다른 희토류 보다는 다소 수분감량이 적게 일어나는 것으로 알 수 있으며 이 후 온도에서 앞서 언급한 희토류에 비해 더 많은 수분의 감량을 보이며 탈수화 된다고 판단된다.

$\text{GdCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 의 경우(Fig. 3(g))는 150°C 이하에서 다른 희토류에 비해 더욱 낮은 무게감량 정도를 보였으며 80°C에서 급격한 탈수정도를 보이는 다른 희토류와는 달리 온도에 따라 선형적인 탈수양상을 보이는 것을 알 수 있다. 탈수분 전  $x=7.0$ 의 수분함유량에서 반응온도에 따라  $x=7.0 \rightarrow 4.4 \rightarrow 2.4 \rightarrow 0.3$ 의 탈수화 정도를 보였다. 총 32.2%의 무게가 줄어들며 96%의 수분이 제거 되었다.  $\text{YCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 에 대한 각 온도별 탈수화 공정 후 수분의 함량을 Fig. 3(h)에 나타내었다. 탈수분 전  $x=7.0$ 의 수분을 가지고 있었으며, 온도에 따른 탈수화정도가 이전의 희토류 시약과는 매우 다른 양상을 보이는 것을 알 수 있다. 80°C에서 탈수화 과정 후 수분함량은  $x=6.3$ 으로 다른 희토류 염화물에 비해 매우 낮은 탈수화 정도를 보였다. 이 후 150°C에서의 탈수화공정에서 급격한 탈수화를 보이지만  $x=4.0$ 으로 다른 희토류에 비해 여전히 높은 수분함량을 가지고 있음을 알 수 있다. 230°C에서의 탈수화 과정에서 가장 높은 탈수정도를 보이며 탈수화 종결 후 시약 내 수분의 함량은  $x=0.6$ 이었다. 총 38.9%의 무게감량을 보였으며 90%의 수분이 제거 되었다.

8가지(La, Ce, Nd, Pr, Sm, Eu, Gd, Y) 염화희토류 수화물에 대한 탈수화 실험결과 Gd, Y를 제외한 대부분의 염화희토류들이 150°C까지의 온도에서 탈수화가 급격히 일어남을 보였다. Y의 경우 80°C에서의 낮은 온도에서는 탈수화가 매우 적게 일어나며 이 후 온도가 높아질수록 탈수화가 급격히 일어남을 알 수 있었다. Y를 제외한 염화희토류 수화물들은 150°C까지의 탈수화 반응 후 원자번호가 높을수록 수분함량이 높았으며 같은 온도에서 원자번호가 높을수록 탈수화가 어려움을 알 수 있다. Y의 경우 다른 염화희토류 수화물에 비해 높은 온도에서 탈수화가 일어나며 이는 앞서 설명한 열중량분석과 상응하는 결과라 판단된다.

#### IV. 결 론

본 연구에서는 염화희토류 수화물 내 수분 제거를 목적으

로 탈수분장치를 제작하여 염화희토류 수화물의 탈수화 실험을 수행하였다. 실험에 앞서 8가지(La, Ce, Nd, Pr, Sm, Eu, Gd, Y) 염화희토류 수화물에 대한 열중량분석을 실시하였으며, 이 분석결과를 바탕으로 탈수화를 위한 운전온도를 80과 150 및 230°C 등으로 단계적으로 제어함으로써 희토류 옥시염화물의 생성을 방지하고자 하였다. 탈수화 과정에서 발생하는 수증기의 원활한 배기와 장치내 비활성 분위기 유지를 위해 예열된 알곤가스의 주입 및 진공펌프를 이용한 가스 강제배기를 실시하였다. 8가지 염화희토류 수화물은 핵종별로 탈수효율이 다양하게 나타났으며,  $\text{YCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  제외한 모든 희토류염화물 수화물내 수분은 95% 이상 제거할 수 있음을 확인하였다.

#### References

- [1] Y. J. Cho, H. C. Yang, H. C. Eun, E. H. Kim, I. T. Kim, "Precipitation of rare earth chlorides in a LiCl-KCl eutectic molten salt", *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, 18(4), pp. 361-365 (2007).
- [2] H. C. Eun, H. C. Yang, I. T. Kim, H. S. Lee, Y. J. Cho, "Recovery of residual LiCl-KCl eutectics salts in radioactive rare earth precipitates", *J. of Korean Radioactive Waste Society*, 8(4), pp. 303-309 (2010).
- [3] H. C. Eun, H. C. Yang, Y. J. Cho, H. S. Lee, I. T. Kim, "Thermal behavior of  $\text{PrCl}_3$  in an oxidizing condition", *J. of Korean Radioactive Waste Society*, 7(4), pp. 207-212 (2009).
- [4] J. Sundstrom, "Method for producing anhydrous rare earth chlorides", PCT. Patent No. WO 97-07057, Feb. 1997.
- [5] F. Picard, "Essentially anhydrous admixtures of dehydrated rare earth halides and alkali/alkaline earth metal halides", US. Patent No. 5178664, Jan. 1993.
- [6] J. Sundstrom, O. Wijk, "Investigation of the dehydration schemes of  $\text{NdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{TbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{DyCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  using a fluidized bed", *J. Alloys and compounds.*, 249, pp. 224-228(1997).
- [7] V. V. Hong, J. Sundstrom, "The dehydration schemes of rare-earth chlorides", *Thermochimica Acta.*, 307, pp. 37-43(1997).

- [8] G. G. PAI, A. A. AUDI, R. V. NAIR, N. R. BHAGOJI, "Process for preparing anhydrous rare earth metal halides", PCT. Patent No. WO 2010/032256, March, 2010.
- [9] A. Potapov, V. Khokhlov, Y. Sato, "Viscosity of molten rare earth metal trichlorides I.  $\text{CeCl}_3$ ,  $\text{NdCl}_3$ ,  $\text{SmCl}_3$ ,  $\text{DyCl}_3$  and  $\text{ErCl}_3$ ", *A. Naturforsch.*, 58a, pp. 457-463 (2003).
- [10] H. Chen, P. Yang, C. Zhou, C. Jiang, "Bridgman growth of  $\text{LaCl}_3:\text{Ce}^{3+}$  crystal on non-vacuum atmosphere", *J. Alloys and compounds.*, 449, pp.172-175 (2008).
- [11] J. Sundstrom, V. V. Hong, "Investigation of the Kinetics of the fluidized bed process for the dehydration of  $\text{NdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{TbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{GdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ", *Thermochimica Acta.*, 306, pp. 13-21 (1997).