

## U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> 분말의 염화물 전환에 관한 연구

김익수, 이원경, 신희성, 신영준, 노성기

한국원자력연구소

### 요 약

우라늄 염화물의 생성을 위한 U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> 분말의 염화반응에 대한 열역학적 해석을 수행하여 실험조건을 도출하였고 이를 실험적으로 확인하였다. U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> 분말의 탄소, 염소와의 염화반응은 비가역 발열반응으로서 아르곤 기체분위기에서는 옥시염화물의 생성이 억제된 우라늄 염화물들을 생성할 수 있었다. 염화반응 적정온도 범위는 863~1065K로서 이 온도범위에서의 반응종결시간은 U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> 분말 60g을 기준으로 약 4시간 이내였고, 반응온도가 높을수록 반응속도가 빠르게 나타났다. 우라늄 염화물의 비휘발 회수율은 생성된 우라늄 염화물 총량의 30% 이내로 낮게 나타났다.

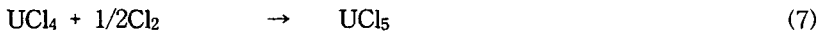
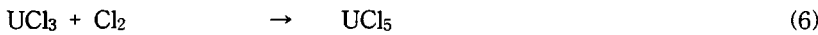
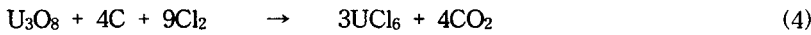
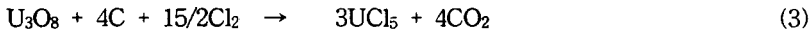
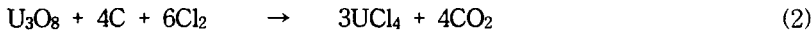
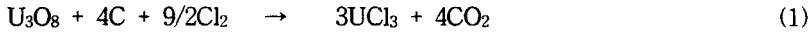
### 1. 서 론

우라늄 염화물은 다른 금속 염화물에 비해서 용점 및 비점이 낮고 높은 휘발도를 갖는 등 여러 가지 장점을 가지고 있기 때문에 핵연료주기의 여러 분야에서 중간화합물로서 많이 이용되고 있으며, 우라늄 산화물의 염화반응에 대한 연구도 많이 수행되었다[1, 2]. 일반적으로 금속 산화물들의 기체-고체반응에 의한 염화물 전환시에는 그들이 갖는 화학적 특성으로 인하여 다양한 생성물들이 얻어질 수 있고 염화물들의 분자구조에 따라 물리화학적 특성 또한 다양하게 나타난다. 열역학적인 면을 고려할 때 우라늄 염화물은 우라늄의 원자수가 클수록 안정하며 휘발도가 증가한다. 따라서 우라늄의 염화반응에서 UCl<sub>6</sub>는 비교적 쉽게 얻을 수 있으며, UCl<sub>3</sub>와 UCl<sub>4</sub>와 같이 우라늄의 원자수가 낮은 염화물을 얻기 위해서는 보다 제한된 조건에서 반응을 시켜야 한다. 즉 최종적인 염화물 생성물은 그 공정이 추구하는 내용과 목적에 따라 최적의 생성물로 유도해야 하며 그 반응조건을 선정해야 한다.

본 연구에서는 U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> 분말의 염화반응에 의한 UCl<sub>4</sub>생성을 위해 열역학적 해석을 통하여 반응시의 온도 범위의 선정과 그 온도범위내에서 각 우라늄염화물들의 반응성을 살펴보고, UCl<sub>4</sub>를 생성하기 위해 부수적으로 갖추어야 할 실험적 조건들에 대한 예상을 하였으며, 선정된 조건하에서 실험을 통하여 이를 확인하였다.

## 2. U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> 분말의 염화반응에 대한 열역학적 해석

우라늄 산화물을 화학반응에 의하여 우라늄 염화물로 전환시키기 위해서는 산소탈취제인 탄소를 필요로 한다. U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> 분말의 탄소, 염소와의 염화반응에서는 그 반응 조건에 따라 다음과 같은 반응식에 따라 우라늄염화물들이 생성된다.



상기한 반응식 외에 반응기내에 수분이나 공기가 존재하면 비화학양론적 반응에 의해 우라늄 옥시염화물로서 UOCl, UOCl<sub>2</sub>, UOCl<sub>3</sub>, UO<sub>2</sub>Cl, UO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>들이 생성될 수 있고 이러한 옥시염화물들은 반응물로서 탄소가 배제되던지 아니면 염소기체가 충분치 못해도 생성될 수 있다[3].

UCl<sub>4</sub>의 생성을 위한 열역학적 해석은 반응식 (1)~(4)에 의해 이루어져야 하며, 반응식 (5)~(9)까지의 반응은 Le Chatelier 원리에 의거 과잉 염소기체량 조절로써 그 제어가 가능한 것으로 판단되므로 열역학적 해석에서 제외하였으며, 염화반응시 온도범위의 예비적 선정과 우라늄염화물들의 반응성을 열역학 제 1, 2 법칙을 근간으로 살펴보고자 엔탈피, 깃스 자유에너지 및 증기압 등에 대하여 수행하였다.

## 3. 실험

U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> 분말의 염화반응 실험은 고순도 흑연으로 제작한 반응기를 이용하여 수행하였다. 반응기는 그림 1 과 같이 반응이 일어나는 반응부, 염화물 생성물을 회수하는 회수부, 그리고 반응부와 회수부를 분리하는 분리판으로 이루어져 있으며, 분리판에는 열십자 방향으로 삼각홈을 만들어 반응시 생성되는 용융상태의 우라늄 염화물이 회수부로 흘러 내려갈 수 있도록 하였다. 반응기의 내경은 70 mm이고 길이는 반응부와 회수부에 대하여 각각 160 mm, 100 mm이며 이 반응기를 Quartz Basket에 넣고 글로브박스 내에 설치하여 아르곤 가스분위기에서 실험하였다. 실험에 사용한 U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> 분말시료는 UO<sub>2</sub> 소결펠렛을 600℃의 공기분위기에서 산화하여 만든 것을 사용하였으며 모든 실험에 대하여 주입한 시료의 무게는 60g이었다. 환원제인 탄소는 반응식 (2)에서의 우라늄과의 반응당량비로 1.5배가 되도록 주입하였으며, 반응설정온도를 각각 673K, 863K, 963K,

1073K로 하여 설정온도에 도달하면 염소가스를 0.2 dm<sup>3</sup>/min의 유량으로 공급하여 반응이 일어나도록 하였다. 실험이 진행되는 동안 배출가스를 일정시간 간격으로 채취하고 이 것을 GC를 이용하여 CO<sub>2</sub>가스를 분석함으로써 반응진행도를 관찰하였다. 반응이 완결되면 탄소반응기의 회수부에 모아진 염화물을 증류수에 용해하여 회수한 후 원자흡수 분광분석기와 유도결합 플라즈마 원자방출 분광분석기에 의한 화학분석을 행하였다.

## 4. 결과 및 고찰

### 4.1 엔탈피 해석

화학반응을 동반한 시스템에서 반응물과 생성물간의 엔탈피차( $\Delta H$ )의 계산은 Kirchhoff의 법칙에 의하여 추산할 수 있으며, 이의 계산에 필요한 각 화합물 또는 원소들의 정압 열용량식은 비교적 넓은 온도범위에서 온도함수의 형태로 잘 표현되어 있다[4]. Kirchhoff 법칙을 이용하여 T=452K에서 T=1,023K 범위에 걸쳐 반응식 (1)~(4)에 대한 엔탈피 변화량을 계산한 결과를 그림 2에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 우라늄산화물의 모든 염화물 전환반응은 발열반응임을 알 수 있고 그 발열량은 U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> 1몰 반응시 5.923x10<sup>5</sup> J/mol에서 1.122x10<sup>6</sup> J/mol의 범위를 나타내는 비교적 격렬한 발열반응임을 알 수 있다. 또한 UCl<sub>5</sub>와 UCl<sub>6</sub>가 형성되는 반응식 (3)과 (4)에서는 증발잠열의 영향으로 각 화합물의 비등점에서 발열량이 최소점을 보이기도 하지만 용융잠열의 영향은 그다지 크게 나타나지는 않는 것으로 표현되고 있다. 이러한 결과는 반응식 (1)과 (2)에서도 볼 수 있었는데 UCl<sub>3</sub>와 UCl<sub>4</sub>의 경우 본 온도범위에서는 이들의 비등현상이 나타나지 않는 관계로 발열량의 온도의존성이 단조증가 하거나 아니면 단조감소하는 형태를 나타내고 있다.

우라늄산화물의 염화반응에 대한 종합적인 엔탈피 변화량을 기초로 할 때, 반응에 필요한 온도 상승은 반응초기에만 외부 전력공급에 의해 적정수준까지 온도를 상승시켜주면 될 것이고 그 이후에는 자체 반응에 의한 발열량으로 열공급이 가능하여 외부전력의 공급은 보조적 수단인 됨으로써 반응에 필요한 전력수요가 그만큼 절약될 수 있을 것으로 추정된다.

### 4.2 깁스 자유에너지 해석

화학반응을 동반하고 있는 시스템에 대한 열역학적 해석에서 깁스 자유에너지의 추산은 반응의 진행방향과 그 크기를 짐작할 수 있는 지표가 된다. 그림 3은 반응식 (1)~(4)에 대한 깁스 자유에너지를 엔탈피( $\Delta H$ )와 엔트로피( $\Delta S$ ) 값을 이용하여 452K와 1,023K의 온도범위에서 추산한 것이다. 이 결과로부터 UCl<sub>3</sub>, UCl<sub>4</sub>, UCl<sub>5</sub>, UCl<sub>6</sub>의 생성반응들은 모두 비가역적 반응이며, 일차적으로 일어나는 U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>의 염화반응은 전온도구간에 걸쳐 UCl<sub>4</sub>의 생성가능성이 가장 우세하며 UCl<sub>3</sub>의 생성가능성이 가장 열등하다는 것을 알 수 있다. UCl<sub>5</sub>와 UCl<sub>6</sub>의 생성반응은 800K를 기준으로 그 양상이 다를 수 있음을 볼 수 있는데 계산된 깁스 자유에너지를 기준으로 할 때 800K이하에서는 두염화물의 생성율이 비슷할 것으로 여겨지나 800K이상의 고온에서는 UCl<sub>5</sub>의 생성이 UCl<sub>6</sub>보

다 우세할 것으로 예측된다.

#### 4.3 증기압 해석

염소화 반응에서 생성될 수 있는 염화물들의 종류는  $UCl_3$ 로 부터  $UCl_6$ 까지 4종류로서 지금까지 발표된 이들 4종류의 염화물들에 대한 증기압 계산식[2]을 이용하여 452K로부터 1023K 사이의 온도범위에서 계산한 증기압은 표 1 과 같다. 이 결과로부터  $U_3O_8$ 분말의 기체-고체반응을 이용한 건식 염화물 전환법에 있어서 우라늄 염화물들의 증발현상은 근원적으로 방지하기가 어렵다는 결론을 내릴 수 있다. 특히 이러한 현상은  $UCl_5$ 와  $UCl_6$ 에 있어서 이들의 저온 비등현상에 의하여 더욱 심화되고, 과잉의 염소가 존재하는 경우 반응식 (5)~(9)에 의한 우라늄 염화물의 2차 염화반응에 의하여 1차 생성된  $UCl_3$ 와  $UCl_4$ 가 모두  $UCl_5$  및  $UCl_6$ 로 전환되어 반응기내에는 우라늄 염화물이 존재하지 않고 모두 기화될 가능성이 있다.

따라서 우라늄 염화물들의 기화현상을 억제하기 위한 조치가 필요한 데 그 방법으로는 정확한 반응속도를 파악하여 반응기에 주입되는 염소기체 유량을 적절히 조절함으로써 과잉의 염소기체 분위기를 배제하여  $UCl_5$ 와  $UCl_6$ 의 생성을 억제하고 반응기의 안전성을 해치지 않는 범위내에서 반응기 내부의 압력상태를 대기압을 약간 상회하는 압력상태로 유지하여  $UCl_5$ 와  $UCl_6$ 의 비등점을 상향시키는 방법 등이 고려될 수 있다. 또한 장치적인 면에서는 기화된 우라늄 염화물들을 건식포집할 수 있는 특별장치를 반응기의 배기가스 출구에 장착할 필요성이 있다는 사실도 예측할 수 있다.

#### 4.4 실험 결과

반응종결시간은 반응온도에 따라서 차이는 있으나 반응온도를 673K로 설정하였을 경우를 제외하고는 2~4시간 내에 완결되었으며, 반응온도가 증가할수록 반응속도가 빠른 것으로 나타났다. 반응온도를 673K로 한 경우에는 4시간이 경과한 후에도 약 50%의  $U_3O_8$ 분말이 반응하지 않은 상태로 잔류하였다. 이에 반하여 반응온도를 1073K로 하였을 때에는 반응이 2시간내에 종결되었으나 반응기의 회수부에는 염화물이 전혀 남아 있지 않고 모든 생성물들이 증발되었다. 이는  $UCl_4$ 의 비등점인 1065K 보다 높은 온도에서 반응이 진행되어 생성된 우라늄 염화물이 100% 기화하였기 때문이다. 따라서  $U_3O_8$  분말의 염화물 전환시의 조업온도는  $UCl_4$ 의 용융점과 끓는점 사이인 863~1065K가 되어야 한다는 것을 확인할 수 있었다.

반응기 내부의 생성된 염화물의 잔류량을 분석하여 회수율을 계산한 결과를 그림 4 에 나타내었다. 회수율(%)은 반응기 회수부의 잔류 염화물 중의 우라늄의 무게와 반응초기에 주입한 우라늄의 무게와의 비로 계산된 것이다. 1073K에서는 모든 염화물이 증발되었고 863, 953K에서는 대략 30%정도의 우라늄이 염화물로서 회수되었다. 이와 같이 우라늄 염화물의 회수율이 낮게 나타나는 이유는 우라늄 염화물의 증기압해석에서 예측한 바와 같이 생성된 우라늄염화물의 대부분이  $UCl_5$  또는  $UCl_6$ 이기 때문일 것으로 생각된다. 이와 같이 전환반응이 잘 이루어졌다 하더라도 대

부분 증발되어 회수율이 낮게 되므로 염화반응에서 우라늄염화물의 회수율을 높이기 위한 방안이 강구되어야 하겠다. 첫번째 방안으로는  $UCl_5$  또는  $UCl_6$ 로 증발되는 염화물 기체를 포집하여 응축/회수할 수 있는 장치를 설치하는 것과, 두번째로는 염화물 전환반응시  $UCl_5$  와  $UCl_6$ 가 생성되지 않고  $UCl_4$ 만이 생성되도록 염소가스의 유량을 조절하는 방법 등을 고려할 수 있으며 이에 대한 연구가 계속 진행되어야 할 것이다.

## 5. 결 론

$U_3O_8$  분말의 기체-고체 반응에 의한 염화물 전환연구를 이론적/실험적으로 수행하여 다음과 같은 결과를 얻었다.  $U_3O_8$  분말의 염화반응은 비가역 발열반응으로서 공기와 수분이 제어된 아르곤 기체분위기에서는 옥시염화물의 생성이 억제된 우라늄 염화물들을 생성할 수 있다. 적절한 염화반응 온도범위는 863~1065K 이며, 이 온도범위에서의 반응 종결시간은  $U_3O_8$  분말 60g을 기준으로 약 4시간이다. 생성된 우라늄 염화물은 깁스 자유에너지가 가장 낮은  $UCl_4$ 가 주를 이루지만, 생성된 염화물들의 기화현상으로 회수율이 30% 이내로 낮게 나타났다.

## 참고 문헌

1. S. P. Sood, P. V. Balkishna, R. Prasad, A. V. Hariharan, B.A.R.C.-404 (1969)
2. P. A. Haas, D. D. Lee, J. C. Mailen, ORNL/TM-11792 (1991)
3. A. V. Bychkov, et al., Proc. of Global '93, Vol.2, 1351, Seattle, Washington (1993).
4. S. G. Rho, et al., KAERI/NEMAC/RR-166/96 (1996)

Table 1. Vapor Pressure of Uranium Chlorides

Temp. (K)	(unit : MPa)			
	$UCl_3$	$UCl_4$	$UCl_5$	$UCl_6$
452	$2.21 \times 10^{-25}$	$1.61 \times 10^{-14}$	$4.30 \times 10^{-7}$	$2.83 \times 10^{-3}$
550	$1.99 \times 10^{-19}$	$2.65 \times 10^{-10}$	$1.69 \times 10^{-4}$	boiling
600	$3.74 \times 10^{-17}$	$1.07 \times 10^{-8}$	$1.62 \times 10^{-3}$	-
800	$5.79 \times 10^{-11}$	$2.40 \times 10^{-4}$	boiling	-
863	$1.26 \times 10^{-9}$	$2.09 \times 10^{-3}$	-	-
923	$1.59 \times 10^{-8}$	$8.08 \times 10^{-3}$	-	-
973	$1.02 \times 10^{-7}$	0.022	-	-
1023	$5.43 \times 10^{-7}$	0.052	-	-

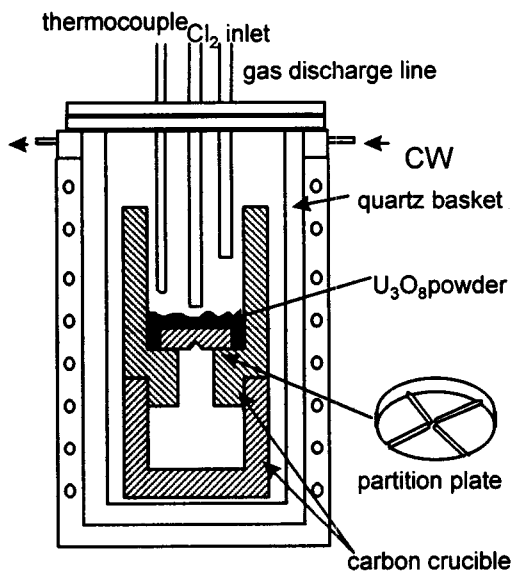


Fig. 1. Chlorination Reactor.

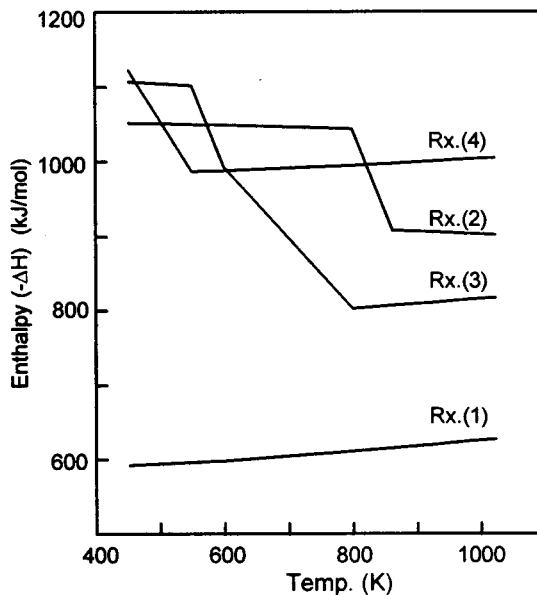


Fig. 2. The Enthalpy Change in Chlorination.

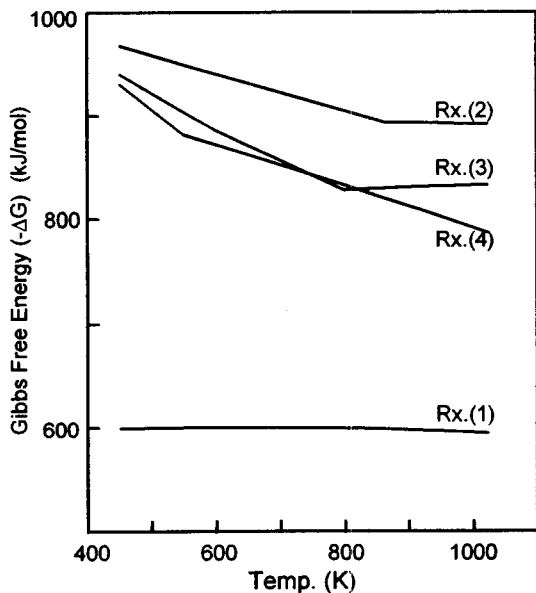


Fig. 3. The Gibbs Free Energy in Chlorination.

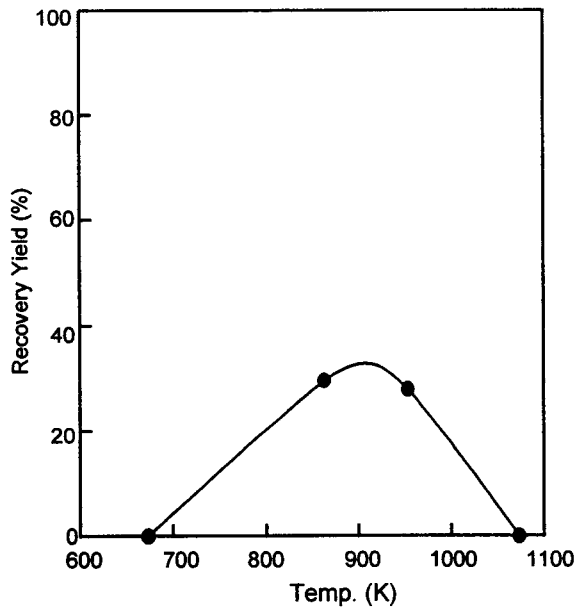


Fig. 4. Recovery Yields of Uranium Chlorides.