

## 사염화우라늄 제조를 위한 이산화우라늄의 염소화반응

양영석 · 황성찬 · 주근식 · 이흥기\* · 강영호

한국 원자력 연구소

\*우석대학교 화학과

### Chlorination of Uranium Dioxide for the preparation of Uranium Tetrachloride

Y.S. Yang, S.C. Hwang, K.S. Joo, H.K. Lee\* and Y.H. Kang

Korea Atomic Energy Research Institute, Daejeon 305-353

\*Dept. of Chemical Eng., Woosuk University, Chonbuk 565-701

(1996년 12월 30일 받음, 1997년 3월 4일 최종수정본 받음)

**초 록** 사염화우라늄 제조를 위해 염소가스와 탄소를 이용한 이산화우라늄의 염소화반응에 대하여 연구하였다. 이론적측면에서 열화학적 자료를 이용한 계산을 통하여 일어날 수 있는 반응들을 확인하였으며, 염소화반응이 진행되는 동안 초래될 현상에 대하여 검토하였다. 실험결과로 부터 반응온도, 반응시간 및 염소가스와 질소가스 주입비율이 사염화우라늄 제조에 미치는 영향을 정량적으로 평가하였다. 순수한 이산화우라늄을 사용한 사염화우라늄 제조공정에서의 적절한 반응시간과 반응온도는 각각 약 2시간과 500°C~700°C 범위였으며, 질소가스의 적정 주입량은 염소가스의 약 50%로 나타났다.

**Abstract** The chlorination of uranium dioxide with chlorine gas and carbon to prepare uranium tetrachloride was studied. The probable reactions and the phenomena to be incurred during chlorination were identified theoretically by the calculations from thermochemical data. From the experimental results, effects of reaction temperature, reaction time and injection ratio of chlorine gas and nitrogen gas on preparation of uranium tetrachloride were evaluated quantitatively. The optimum reaction time and temperature for the preparation of uranium tetrachloride from pure uranium dioxide are about 2 hours and 500°C~700°C, respectively. The optimum injection rate of nitrogen gas is about 50% of that of chlorine gas.

### 1. 서 론

산화우라늄으로부터 우라늄금속을 제조하는 방법은 여러가지가 있으나 현재 이용되는 기술은 우라늄불화물 제조공정을 통하여 얻은 UF<sub>4</sub>를 Ca 또는 Mg를 이용한 환원반응으로 우라늄금속을 얻는 방법이다. 그러나, 이 방법은 우라늄회수는 가능하나 반응물로 사용되는 불소가 부식성이 강하고 취급이 용이하지 않으며, 부산물로 비휘발성의 bulk fluoride를 형성하기 때문에 처리공정이 복잡하고 비용이 많이 드는 단점이 있다<sup>1)</sup>.

사염화우라늄은 우라늄금속 제조를 위해 사용되고 있는 원료물질인 우라늄불화물의 단점을 보완할 수 있는 대체물질로서 우라늄산화물의 염소화반응으로 제조할 수 있으며, 제조된 사염화우라늄을 전기분해하거나 환원할 수 있는 금속을 사용하여 우라늄금속을 회수하는 공정을 개발하고 있다<sup>2~9)</sup>. 또한, 염소화공정을 통하여 제조되는 금속염화물은 산화물, 황화물 및 탄화물 등으로 부터 비교적 용이하게 제조할 수 있을 뿐 아니라 높은 휘발도를 가지며, 다른 화합물로의 전화 및 환원이 용이한 특성을 지니고 있다. 따라서, 염소화공정은 많은 공정연구자들에게 순수한 금속 및 그 화합물들의 제조를 위한 적합한 공정으로 인식되고 있다<sup>10)</sup>. 그런데, 이와같은 금속염화물의 특성을 이용하여 우라늄

산화물로 부터 우라늄염화물을 제조하는 염소화공정은 선진국에서 기술이전을 기피하는 분야로 분류하고 있기 때문에 기술개발수준을 파악할 수 있는 연구결과가 거의 발표되지 않고 있는 실정이다.

우라늄염화물 제조공정에 관한 연구는 정제된 우라늄금속 제조를 위한 첫단계로서 우라늄산화물의 염소화반응을 90%까지 달성하였다는 Canning의 연구결과가 발표되면서 본격적인 연구가 시작되었다는 것을 알 수 있다. 그 후 부터 Gen<sup>11,12)</sup>, Warren<sup>13)</sup> 및 Sood<sup>6,7)</sup> 등이 우라늄산화물의 염소화반응에 대한 예상반응기구 및 반응특성에 관한 연구결과들을 발표하였다.

한편, 1990년대에 들어서면서 Haas<sup>2)</sup>와 Yves 등<sup>5)</sup>이 사염화우라늄 제조를 위해 적절한 우라늄산화물의 물리화학적 특성과 적합한 반응가스에 대한 연구결과 및 생성된 우라늄염화물의 분리/회수방법 등에 관한 연구결과들을 발표하였다.

그러나, 이들이 발표한 연구결과에서 우라늄금속 원료물질인 사염화우라늄의 제조를 위한 일관된 적정반응조건을 발견할 수 없었으나, 이에 관한 기술개발이 활발히 진행되고 있음을 알 수 있었다.

본 연구에서는 염소가스와 탄소를 이용하여 이산화우라늄으로부터 사염화우라늄제조를 위한 염소화반응에 대해

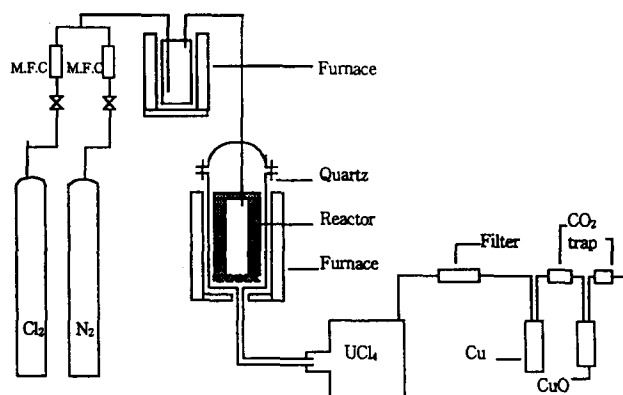


Fig. 1. Schematic diagram for chlorination of uranium dioxide with  $\text{Cl}_2$  gas and carbon.

여 예상반응기구의 열역학적 검토와 반응조건에 따른 실험 결과 평가를 통하여 사염화우라늄 제조공정 개발에 필요한 기초자료를 얻고자 하였다.

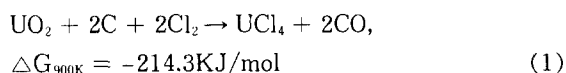
## 2. 열역학적 검토

우라늄염화물은 우라늄산화물과 염소화반응을 일으키는 반응가스와 화학반응으로 제조되며, 반응가스로는  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{COCl}_2$  등이 사용된다. 반응가스 가운데  $\text{Cl}_2$ 를 사용할 경우에는 환원제를 별도로 첨가하여 우라늄산화물의 환원 반응을 유도해야 하며, 환원제로는 C 또는 CO를 사용하는 것이 일반적이다.

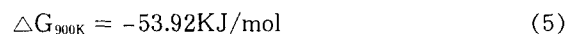
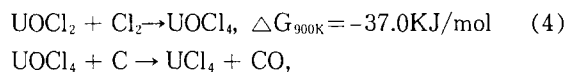
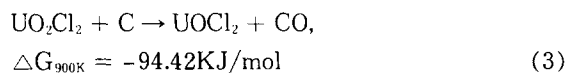
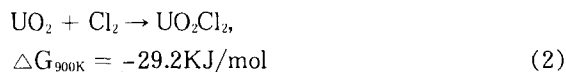
우라늄산화물의 염소화반응에 대하여 예상되는 반응기구를 정확히 규명하기 위해서는 우라늄산화물, 산화염화물(Oxychloride), 염화물 등의 혼합물에 대한 열역학적 자료와 우라늄산화물의 염소화반응을 통하여 생성될 수 있는 U-O-Cl 화합물의 생성열을 이용하여 요구되는 화학반응이 일어날 수 있는지 확인하는 것이 중요하다. 그러나, 그러한 예측을 하기에는 우라늄이온이 3, 4, 5, 6과 같은 다양한 이온가를 가지며, 이들의 혼합물이 여러형태로 존재하기 때문에 매우 복잡하고 부정확하다. 이와같은 복잡한 화학반응을 예측하기 위해서 일반적으로 고려하여야 할 사항은 다음과 같이 요약된다<sup>2, 4, 7)</sup>.

- 1) 동일 이온가에서는 산화염화물이 염화물보다 안정하다
- 2) 동일 이온가에서는 산화물이 염화물보다 안정하다
- 3) 이온가가 낮은 산화물이나 산화염화물에 염소를 첨가하면 높은 이온가의 산화염화물 형성에 유리하다.
- 4) 산화염화물은 염소와 산화물이 염화물과의 직접반응에 의해 생성된다.
- 5)  $\text{UCl}_4$ 를 생성하기 위해서는 환원제의 반응생성물인 산화물이 염화물보다 안정해야 한다.

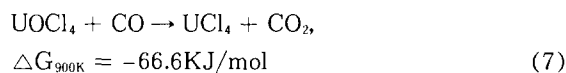
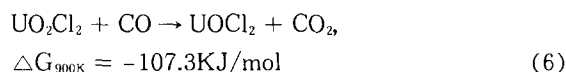
위와같은 열역학적인 고려사항을 감안하여 생성가능한 우라늄염화물 가운데 우라늄금속의 원료물질로 가장 적합한 형태로 알려진  $\text{UCl}_4$  제조를 위한 이산화우라늄의 염소화반응에 대한 기본적인 화학반응은 다음과 같이 나타낼 수 있다.<sup>2, 5, 7)2)</sup>



반응식(1)을 단계별로 진행되는 반응식으로 나타내면 다음과 같다.



위의 반응식에서 계산된 생성 자유에너지 값들을 열역학적인 측면에서 고려하여 볼 때 각 단계별 반응은 용이하게 진행될 수 있으며, 환원제로 사용한 C 대신에 CO를 사용하면 반응생성가스는 CO대신  $\text{CO}_2$ 가 발생하여 (3)식과 (5)식의 환원반응은 다음식으로 대체할 수 있다.



그러나, C는 고체상으로 존재하므로 열역학적 활동도가 1인 반면 CO는 다른 기체들과 혼합되어 활동도가 1보다 작을 뿐 아니라 부산가스로  $\text{COCl}_2$ 가 발생하는 단점이 있다<sup>2)</sup>.

이상과 같은 검토결과에서 알 수 있듯이  $\text{UCl}_4$  제조를 위한 가장 적절한 반응계는  $\text{UO}_2$ , C,  $\text{Cl}_2$ 라는 것을 확인할 수 있었으며, 식(1)로 나타낸 염소화반응의 각 단계별 반응도 열역학적 측면에서 용이하게 진행될 수 있을 것으로 판단된다.

## 3. 실험 방법

본 연구에서 사용한 이산화우라늄은 Dark-brown  $\text{UO}_2$  분말이며, 분말입도는 전하율 및 휘발률에 영향을 미칠 수 있으므로 일정조건 유지를 위해 200mesh 이상의 것을 사용하였다. 또한, 환원제로는 일본 개동(開動)화학주식회사의 활성탄 분말을 사용하였으며, 우라늄산화물과의 혼합정도에 따라  $\text{Cl}_2$ 이용률이 변화되므로 200mesh 이상의 것을 사용하였다. 반응가스로는 미국의 Solkartronic Chemical Inc.의 99.99%  $\text{Cl}_2$ 를 사용하였다.

실험에 사용된 장치 및 공정의 흐름도는 Fig. 1과 같다. 주요 장치는 반응로(Furnace), Mass Flow Controller, 분기관, 포집기, 필터, 유량계 및 연결관으로 이루어져 있다. 실험에 사용된  $\text{Cl}_2$ 와  $\text{N}_2$ 가스는 Mass Flow Controller를 통하여 유량을 조절한 후 주입한다. 각 장치의 연결은 부식성에 강한 Viton tube와 SUS316 배관을 사용하였으며, 연결부위는 조임장치를 사용하여 가스누설을 방지하였다.

실험에 사용한  $\text{UO}_2$ 량은 0.05mole, 반응온도는  $400^\circ\text{C} \sim 800^\circ\text{C}$ , 반응시간은 30~360분, 염소가스 주입량은 예비실

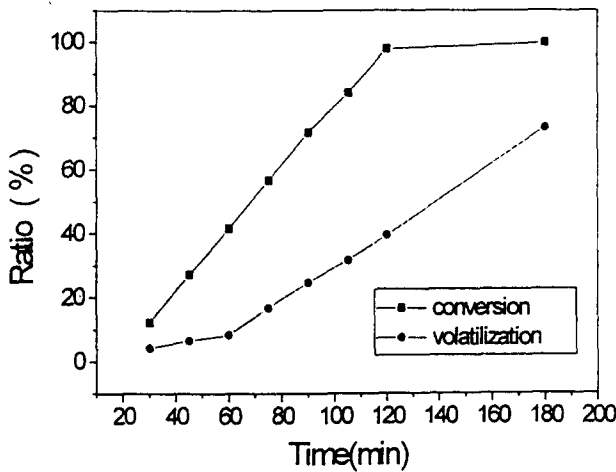


Fig. 2. Conversion of  $UO_2$  to  $UCl_4$  and volatilization of  $UCl_4$  according to various reaction time at  $600^\circ C$

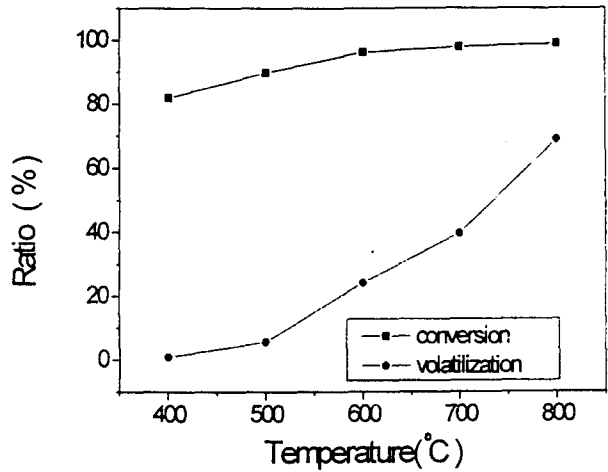
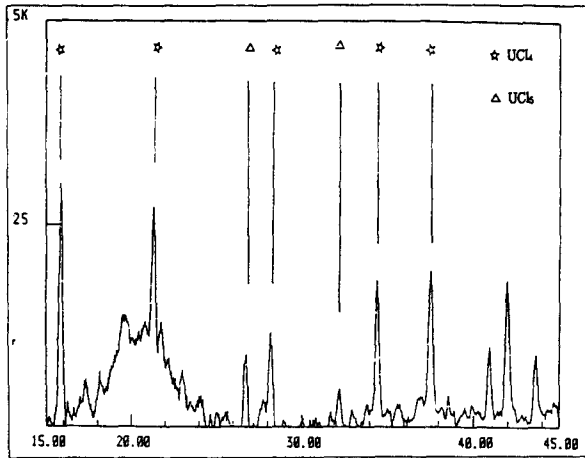


Fig. 4. Conversion of  $UO_2$  to  $UCl_4$  and volatilization of  $UCl_4$  with reaction temperature.



2θ (degree) - CuKα

Fig. 3. X-ray diffraction patterns of uranium chlorides

험결과에서 얻은 적정반응시간인 2시간과 분말상태의 반응물과 염소가스의 접촉율을 고려하여 반응식(1)에 따른 당량비의 110%를 유지하였다. 탄소량은 당량비의 105%~200% 범위에서 다양한 적정량이 보고되었으나 본 연구에서는 당량비에 근접한 105%를 사용하였다. 또한, 염소가스와 질소가스의 주입비율은 질소가스량 변화에 따라 염소분압이 변화되므로 질소가스 주입량 변화가 주어진 기능을 유지하면서 전환율 및 휘발률에 미치는 영향을 알아보기 위해 질소가스 주입량을 염소가스의 50%부터 150%까지 변화시켜 실험을 진행하였다.

반응이 완료된 후 전환율과 휘발률을 구하기 위해 반응기 내부의 잔류물을 침출하여 생성된  $UCl_4$ 와 미반응된  $UO_2$ 를 분리하였다. 침출된 용액은 용액내 입자들과의 분리를 위해 3회 여과하여  $UCl_4$ 잔류량 분석시료를 만들었다. 한편, 우라늄염화물의 용매로 용해되지 않는  $UO_2$ 는 강산으로 침출한 후 3회 여과하여 분석시료를 만들었다. 이같이 준비된 시료의 우라늄농도 분석은 ICP-AES로 하였으며, 생성물의 결정구조는 Copper target을 사용한 X-ray분석을 통

하여 확인하였다.

#### 4. 결과 및 고찰

우라늄산화물로 부터 우라늄염화물을 제조하기 위한 염소화반응에서 반응시간은 적절한 반응조건 규명과 반응을 통하여 얻고자 하는 생성물의 순도유지를 위해 매우 중요한 실험변수중의 하나이다.

Fig. 2는 반응시간이 사염화우라늄 제조를 위한 염소화반응에 미치는 영향을 알아보기 위한 실험결과를 나타낸 것이며, 반응온도는 이에관한 실험을 통하여 얻어진 적정온도 범위내의  $600^\circ C$ 를 유지하였다. Fig. 2에서 처럼 이산화우라늄의 사염화우라늄으로의 전환율은 반응개시 후 2시간까지 급격한 증가현상을 보였으며, 2시간이 경과하였을 때 약 97.9%와 3시간 경과시 약 99.7%의 전환율을 나타내어 거의 완벽한 반응이 이루어졌음을 알 수 있다. 또한, 반응가스 주입 10분 후 부터 미량의 반응 부산가스와 생성물이 포집기에 응축되기 시작하였으나, 1시간이 경과되어도 포집된 생성물의 양은 많지 않았다. 그러나, 1시간이 경과되면서 휘발률은 지속적으로 증가하였다. 이 결과로 부터 반응초기부터 약 2시간까지 주입되는 염소가스는 반응기내 이산화우라늄과 반응하여 사염화우라늄의 생성에 대부분 이용되었으며, 2시간 이후부터는 미반응 염소가스와 생성된 사염화우라늄의 일부가 반응하여 사염화우라늄보다 증기압이 상대적으로 큰  $UCl_5$ 를 형성한 뒤, 이들이 증기상태로 포집기에 이동되어 응축된 것으로 볼 수 있다. 즉, 휘발률은 2시간 경과 후 39.67%이나, 3시간 경과 후 73.19%로 약 2배가 증가한 것으로 나타난 실험결과 처럼 반응이 진행됨에 따라 반응기내의  $UO_2$ 와 U-Oxychloride가 감소하고  $UCl_4$ 의 량이 증가되나 주입되는 염소가스와 반응하는 비율이 반응기 내부의 잔류물질의 비에 따라 변화되었기 때문인 것으로 사료된다. 이 결과로 부터 우라늄산화물의 우라늄염화물로로의 전환율 및 휘발률은 반응시간의 증가에 따라 상승하였으나 사염화우라늄의 제조와 염소의 이용율을 고려하면 2시간 전후의 반응시간이 적절함을 알 수 있었다. Fig. 3

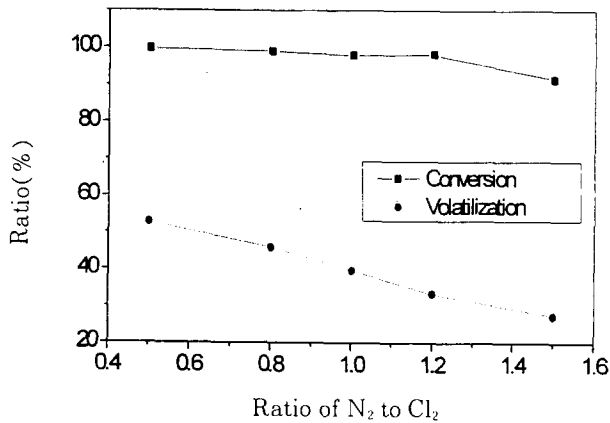


Fig. 5. Conversion of  $UO_2$  to  $UCl_4$  and volatilization of  $UCl_4$  with chlorine gas and nitrogen gas at  $600^\circ C$

은 염소화반응을 통하여 얻은 생성물의 X-ray분석결과를 나타낸 것으로 얻고자 하는 생성물의 대부분이  $UCl_4$ 이며, 일부의  $UCl_3$ 가 생성되었음을 확인할 수 있다.

염소와 탄소를 이용한 우라늄산화물의 염소화반응에 대한 반응온도의 영향을 알아보기 위하여 Haas 등<sup>2)</sup>이  $UCl_4$  제조공정의 적정반응온도로 보고한  $545^\circ C \sim 810^\circ C$ 와 Sood 등<sup>8)</sup>이  $400^\circ C \sim 500^\circ C$ 에서  $UO_2$ 와  $CCl_4$ 를 사용하여  $UCl_4$ 를 제조하였다는 연구결과들을 토대로  $400^\circ C \sim 800^\circ C$  범위에서  $100^\circ C$ 의 간격으로 실험을 수행하였다.

Fig. 4는 이산화우라늄의 사염화우라늄으로의 전환율과 생성된 사염화우라늄의 휘발률을 반응온도에 따라 나타낸 실험결과로서 반응시간은 앞에서의 실험결과에 따라 2시간을 기준으로 하였다. Fig. 4에서 볼 수 있는 바와 같이  $400^\circ C$ 에서 부터  $600^\circ C$ 까지의 전환율은 완만한 증가현상을 보이는 반면,  $600^\circ C$  이상의 반응온도에서는 상대적으로 미미하게 나타났다. 이같은 결과는 반응온도가 상승함에 따라 자유에너지가 증가하여 반응이 용이하게 진행된 것으로 해석할 수 있다. 그러나,  $600^\circ C$  이상의 온도에서는 이산화우라늄의 염소화반응이 상대적으로 반응온도가 낮은 경우보다 조기에 완료되었기 때문에 미반응 염소가스가  $UCl_3$ 와 의 반응으로  $UCl_5$ 로 전환되어 휘발량이 증가한 것으로 판단된다. 실험결과에서 보는 바와같이 이산화우라늄의 전환율은  $600^\circ C$ 에서 96.3%,  $800^\circ C$ 에서 98.9%을 나타냈으며, 휘발률도  $700^\circ C$ 에서  $800^\circ C$ 로 증가함에 따라 약 40%에서 약 70%로 현저히 증가하였다. 이같은 현상은  $700^\circ C$ 에서 약 162.5mmHg인 우라늄염화물의 증기압이,  $800^\circ C$ 에서 848.6mmHg로 급격히 상승하여 온도증가에 따른 휘발량이 현저히 증가된 것으로 볼 수 있다. 그러나, 반응온도만 증가시킬 경우 반응속도가 증가하여 반응이 상대적으로 짧은 시간에 완결되기 때문에 얻고자 하는  $UCl_4$ 가 미반응된 염소가스와 반응하여 휘발성이 강한  $UCl_5$ 를 형성하게 된다. 이렇게 되면  $UCl_5$ 를 다시  $UCl_4$ 로 환원해 주는 공정이 요구된다. 따라서, 본 연구에서와 같이 순수한  $UO_2$ 를 사용하여 고순도의 사염화우라늄을 제조하기 위한 공정에서는 염소가스의 이용률 제고와 반응온도 증가로 인한 문제점을 고려하여 볼 때  $500^\circ C \sim 700^\circ C$  범위가 적절한 반응온도범

위로 판단된다. 이것은 Haas 등의 연구결과에서  $UO_2$ 의 염소화반응은  $650^\circ C \sim 750^\circ C$  범위가 적당하며, 이 가운데  $700^\circ C$ 가 가장 적합한 반응온도라고 제시한 결과와는 일치하지 않으나 반응물로 사용한  $UO_2$ 의 물리화학적 특성과 같은 반응조건의 차이에서 기인한 결과라고 할 수 있다.

그러나, 반응물이 불순물을 함유하고 있을 때는 고순도의 사염화우라늄의 효율적인 회수를 위해서 전환된 사염화우라늄 휘발률을 극대화 할 수 있는 방법의 하나로서 적절한 반응온도 결정이 중요한 변수임을 예상할 수 있다.

또한, 염소가스와 함께 반응기에 주입되는 질소가스는 Carrier의 기능 뿐 아니라 반응가스의 조성을 변화시켜주기 때문에 염소가스의 화학퍼텐셜 및 반응기 내부압력과 관련되어 전환율과 휘발률에 영향을 미치게 된다. 그러나, 질소가스 주입량변화에 대한 연구결과가 거의 없어서 K.S. Warren<sup>13)</sup>이 제시한 15% $CCl_4$ -85% $N_2$ 의 공급비와 T.A. Gen<sup>6)</sup>이 제시한 염소주입량의 200% 이상을  $CCl_4$ 와 혼합하여 공급하였을 때  $UCl_4$ 의 생성량이 상대적으로 많다고 보고한 결과들을 토대로 질소가스 주입량을 염소가스의 50%에서 150%까지 변화시켜 가스주입비율의 변화가 전환율과 휘발률에 미치는 영향에 대하여 알아 보았다.

결과는 Fig. 5에서 볼 수 있듯이 질소가스 주입량이 염소가스의 50%를 유지하였을 때 반응초기부터 많은 양의 반응부산가스와 반응생성물인 초록색의  $UCl_4$ 가 포집되었다. 이같은 결과는 염소가스와 반응물과의 접촉률이 상대적으로 증가하여 반응이 급격히 진행되었기 때문에 전환율이 99.6%로 높았으며,  $UCl_4$ 가 생성됨에 따라 반응기 내부의 증기압이 상승하여 휘발률도 52.84%로 가장 높았다는 것을 알 수 있다. 질소가스 주입량을 염소가스의 80~120%로 증가하였을 경우 포집기에 응축된 반응생성물의 양이 점차적으로 감소했으며, 이에따라 반응기내부에 짙은 녹색의 분말과 덩어리 형태로 남아 있는 생성물의 양이 상대적으로 많았던 것으로 볼 수 있다. 즉, 주입가스내의 염소농도가 감소하면서 반응물과의 접촉률 및 화학퍼텐셜이 낮아져 전환율이 낮아지게 되고, 이로 인해  $UCl_4$ 의 증기압이 감소하게 되면서 휘발률이 점차로 감소한다는 것을 알 수 있다. 특히, 질소주입량이 염소주입량의 1.5배로 주입되었을 때는 포집기로 이동되어온 반응부산가스나 생성물의 양이 급격히 감소되었으며, 반응생성물은 반응기내부에서 덩어리를 형성하였다. 이는 공급가스내의 염소농도가 낮아져 반응물과 염소와의 충분한 접촉이 이루어지지 않은 결과로서 전환율이 91.6%, 휘발률은 27.4%로 낮아졌다고 할 수 있다. 또한, 반응기내부로 주입되는 가스는 예열을 해주나 상대적으로 많은 양의 가스가 주입되기 때문에 반응물과 반응가스가 접촉하는 부위의 온도가 실제로 낮아진 것도 전환율과 휘발률 저하의 원인이 될 수 있다고 본다.

이상에서 살펴본 바와 같이 질소가스 주입량이 감소함에 따라 염소의 화학퍼텐셜이 증가하여 전환율과 휘발률이 증가되나, 미반응 염소분압의 상승으로 생성된  $UCl_4$ 와 염소의 반응으로 휘발성이 강한  $UCl_5$ 로 전환되는 염소화반응이 진행될 수 있다. 그리고, Fig. 5에서 볼 수 있듯이 전환율이

질소가스주입량을 염소가스주입량의 50% 유지했을 때 99.6% 인 점을 고려할 때 질소가스주입량을 염소가스주입량의 50% 이하로 유지했을 때의 전화율에는 차이가 없을 것으로 판단되며, 휘발율은 다소증가할 것으로 예상할 수 있다. 또한, 질소가스 주입량의 지나친 감소는 carrier gas 기능을 저하시켜 생성물이 포집기로 이동하기 전에 반응기 내부와 이동관로상에서 응축됨으로서 포집기에서 회수되는 양의 감소와 이동관로의 축소를 초래하여 공정진행이 중지되는 현상을 예비실험에서 확인할 수 있었다. 따라서, 분위기가스 및 이송가스로 사용되는 질소가스 주입량은 염소가스주입량의 50%를 유지하는 것이 가장 적절한 것으로 나타났다.

## 5. 결 론

염소가스와 탄소를 이용한 이산화우라늄의 염소화반응을 통하여 우라늄금속의 원료물질인 사염화우라늄을 제조하기 위한 적절한 반응시간은 약 2시간이었으며, 반응온도는 약 500℃~700℃가 적절한 온도범위였다. 분위기가스 기능과

carrier gas 기능을 하는 질소가스의 적절한 주입량은 염소가스 주입량의 50%였다.

## 참 고 문 헌

1. 남궁 해 등, KAERI/RR-239/80(1980).
2. P.A. Haas et al., ORNL-TM-11792(1991).
3. W.K. Doverksen et al, U.S.Patent 4,717,420(1988).
4. H.A. Wilhelm, IA-1023(1964).
5. Yves Bertand et al., U.S.Patent 5,164,050(1992).
6. D.D. Sood and A.V. Hariharan, B.A.R.C-397(1969).
7. S.P. Sood et al., B.A.R.C.-404(1969).
8. T.A. Gens, ORNL-TM-1258(1965).
9. W.L. Lyon and E.E. Voiland, HW-62431(1959).
10. 송연호, 박사학위논문, 단국대(1995).
11. T.A. Gens, ORNL-TM-1340(1965).
12. T.A. Gens, ORNL-3376(1963).
13. K.S. Warren and L.M. Ferris, ORNL-3977(1966).