

이산화우라늄의 염소화반응에서 반응가스 주입량과 환원제의 양이 사염화우라늄 제조에 미치는 영향

양 영 석
한국원자력연구소

Effect of Reacting Gas Injection Rate and Reductant Quantity on Preparation of
Uranium Tetrachloride in Chlorination of Uranium Dioxide

Yeong Seok Yang

Korea Atomic Energy Research Institute, Daejeon 305-353, Korea

초 록 사염화우라늄을 제조하기 위한 가장 효율적인 반응계는 이산화우라늄, 염소가스와 탄소분말이다. 여러가지 실험변수 가운데 이산화우라늄의 염소화반응에 사용된 염소가스 주입량과 탄소의 양이 사염화우라늄 제조에 미치는 영향에 관하여 연구하였다. 각각의 실험변수들에 대한 전화율과 휘발물 계산을 통해 효율적인 반응을 위한 적정 염소가스 주입량과 탄소의 양을 구하였고, 이산화우라늄의 사염화우라늄으로의 전화율과 휘발물에 관한 실험결과로부터 반응조건을 결정하였다. 환원제의 양이 증가함에 따라 직접접촉에 의한 기체-고체반응에서는 전화율과 휘발률은 증가했으나 이후 과량을 첨가함에 따라 감소하였고, 용융염내의 기체-액체반응에서는 전화율의 미미한 증가와 휘발물의 감소를 확인하였다. 염소주입량이 증가함에 따라 전화율과 휘발률이 증가했으며, 과량의 염소가스 주입시 고이온가 염화물의 생성량이 증가하였다.

Abstract The favorable reaction system for uranium tetrachloride is uranium dioxide, chlorine gas and carbon. The effects of chlorine gas injection rate and carbon quantity on the chlorination of uranium dioxide for uranium tetrachloride were studied. In order to find out the optimum chlorine gas injection rate and carbon quantity, the optimum reaction condition for chlorination of uranium dioxide was determined from the experimental results such as conversion ratio of uranium dioxide to uranium tetrachloride and volatilization ratio. They were increased with the increase of carbon quantity in gas-solid reaction but were diminished in excess. In gas-liquid reaction with molten salts, the conversion ratio was slightly increased with the increase of carbon quantity, and volatilization ratio was decreased. As chlorine gas injection was increased, the conversion ratio and volatility ratio were increased. Also in excess injection of chlorine gas, the higher chlorides contained in the product were observed.

1. 서 론

산화우라늄으로부터 우라늄금속을 제조하는 방법은 우라늄산화물의 불소화공정을 통하여 얻은 UF_4 를 Mg 또는 Ca를 이용한 환원반응으로 우라늄금속을 얻는 방법이 현재 이용되는 기술이다. 그러나, 이 방법은 우라늄회수는 가능하나 반응부산물로 비휘발성의 bulk fluoride를 형성하기 때문에 처리공정이 복잡하고 비

용이 많이 드는 단점이 있다¹⁾.

반면, 염소화공정은 금속염화물이 높은 휘발도를 가지며, 산화물, 황화물, 탄화물 등으로부터 쉽게 생성되고, 다른 화합물로의 전화 및 환원이 용이하다는 특성으로 인해 많은 공정연구자들의 관심 대상이 되고 있다. 따라서, 순수한 금속 및 그 화합물들의 제조를 위해서는 반드시 거쳐가야 할 공정의 한가지로 인식되고 있다²⁾. 이러한 염소화공정을 이용하

여 얻어진 우라늄염화물을 전기분해 하거나 알칼리금속(Mg, Ca) 또는 알칼리토금속(Na, K)을 사용하여 우라늄금속을 제조하기 위한 연구가 미국 등 선진국에서 활발히 진행되고 있다. 그러나, 선진국에서는 염소화공정에 관한 기술을 해외이전 이피기술로 분류하고 있기 때문에 이에 관한 연구결과가 거의 발표되지 않고 있다^{3~9)}.

우라늄금속의 원료물질인 우라늄염화물 제조공정에 관한 연구는 정제된 우라늄금속 제조를 위한 첫단계로서 순수 우라늄산화물의 염소화반응을 90%까지 달성하였다는 Canning등³⁾의 연구결과가 발표되면서 본격적인 연구가 시작되었다는 것을 알 수 있다. Gen⁴⁾은 온도의 함수로서 휘발성염화물과 비휘발성염화물의 생성비율, 사용되는 반응가스의 종류에 따른 영향평가와 UCl₄생성에 관한 예상 반응기구에 대해 보고하였다. Warren과 Ferris⁵⁾는 우라늄염화물 제조공정에서 85%Cl₂-15%CCl₄를 적합한 반응가스로 제안하였으며, 1990년대 초에 접어들면서 Haas등³⁾은 UO₂의 염소화반응에서 Cl₂의 반응성 및 이용률, 우라늄산화물의 물리화학적 특성 및 환원제 종류에 따른 우라늄염화물 생성공정에 관한 연구결과를 발표하였다. 이 연구결과에서 우라늄산화물의 산소가 CO₂ 또는 CO형태로 제거되는 환원반응 속도가 UCl₄생성반응속도를 지배하는 율속단계라고 하였다. UCl₄제조를 위해서 우라늄산화물과 염소가스, 탄소를 직접 반응시킬 경우에 우라늄산화물의 형태는 U₃O₈이나 UO₃보다 UO₂가 적절하며, 환원제와 우라늄산화물간의 환원반응이 효율적으로 진행되지 못하면 Cl₂ 이용률저하와 UCl₆, UCl₅와 같은 높은 휘발성을 지닌 염화물 생성이 초래된다고 하였다. 한편, Yves Bertrand 등⁶⁾이 등록한 미국특허에서는 우라늄화합물이 알칼리금속, 알칼리토금속 및 회토류등 기타 불순물을 포함할 때 알칼리금속 염화물의 용융염을 사용하여 기체상태로 UCl₄를 회수하여 응축하는 것이 바람직하다고 하였다. 특히, 반응생성물이 UCl₆, UCl₅ 등을 많이 포함하고 있을 때 가열하면 이들이 UCl₄로 환원될 수 있다고 하였으며, UO₃, Cl₂ 및 C를 직접 반응시키는 기체-고체반응을 통하여 높은 수율의 UCl₄제조와 Cl₂이용률을 얻었다고 하였다. 위의 연구결

과들로부터 반응계에서 환원제인 탄소의 양이나 반응가스인 염소주입량은 이산화우라늄의 전화율과 생성된 우라늄염화물의 휘발률 및 반응생성물의 형태에 영향을 미치므로 원하는 반응생성물인 UCl₄를 얻기 위해서는 적절한 반응물조성비가 요구된다는 것을 알 수 있었다. 그러나, 사염화우라늄제조를 위해 필요한 염소가스와 탄소의 사용량에 대한 일관된 연구결과들을 발견할 수 없을 뿐 만 아니라, 사염화우라늄제조에 관한 연구결과들이 거의 없기 때문에 염소화공정의 개발을 위한 연구가 절실히 요구된다.

본 연구에서는 반응계를 구성하는 염소가스와 탄소의 주입량을 변화시켜 이산화우라늄이 사염화우라늄으로 전화되는 염소화반응특성을 고찰하였다. 또한, 효율적인 사염화우라늄제조 공정개발에 필요한 기초자료로서 반응계의 최적 반응물조성비를 구하기 위해 반응가스와 환원제로 사용되는 염소가스와 탄소의 적정사용량을 구하고자 하였다.

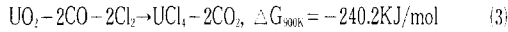
2. 이론적 배경

이산화우라늄(UO₂)과 염소가스(Cl₂)는 사염화우라늄(UCl₄) 제조를 위한 가장 효과적인 반응물이다. 이들로 구성되는 반응기구는 열역학적 상태량인 Gibbs 자유에너지를 이용하여 예상할 수 있다. 이산화우라늄은 가장 안정한 금속산화물중의 하나로서 사염화우라늄보다 큰 생성자유에너지를 가지고 있기 때문에 UO₂를 UCl₄로 전화하려는 반응이 용이하게 진행되지 못할 것으로 판단된다. 즉, UO₂의 산소가 Cl₂와의 반응에 의해 치환되기 어렵다고 할 수 있다. 따라서, 화학반응에 의한 UO₂의 UCl₄로의 전화를 위해서는 염화물보다 더 안정한 화합물을 형성할 수 있는 환원제가 요구되며, 생성된 화합물은 UCl₄와 반응이 일어나지 않아야 한다.

이와같은 요구조건에 가장 적합한 환원제로는 C 또는 CO로서 이들은 염화물보다 안정한 산화물을 형성할 수 있다. 앞에서 언급한 반응계에서 생성될 수 있는 U-O-Cl 화합물들의 열화학적 자료³⁾를 이용하여 반응기구에 따른 자유에너지 값을 계산하면 다음과 같다.

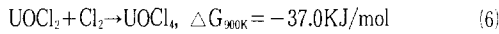
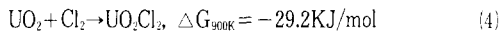


반응식(1)에서 생성자유에너지가 양의 값이기 때문에 환원제를 사용하지 않으면 반응이 용이하게 진행될 수 없을 것으로 사료된다. 그러나, 환원제를 사용할 경우에는 반응식(2), (3)에서와 같이 생성자유에너지가 음의 값이 되므로 UO_2 가 UCl_4 로 전화되는 반응진행이 가능함을 알 수 있다.



별도의 환원제를 사용하지 않으면서 염소화반응을 진행시킬 수 있는 물질로 CCl_4 가 있는데, 이것은 생성자유에너지가 약 $415^\circ C$ 에서 0이 될 뿐 만 아니라 $415^\circ C$ 이상의 온도에서는 열적으로 분해되기 때문에 비효과적이다. 또한, H_2 와 HC 는 이산화우라늄의 산소와 반응하여 H_2O 를 형성한 후 염화물과 반응하여 HCl 을 형성할 수 있기 때문에 부적합한 환원제로 판단된다.

반응식(2)로 나타낸 전반응을 단계별로 진행되는 반응식으로 나타내면 다음과 같다.



위 식들에서 생성자유에너지가 모두 음의 값이므로 반응이 용이하게 진행된다는 것을 의미하며, 환원제를 C 대신 CO를 사용하면 부산가스로 포스겐($COCl_2$)이 발생하는 단점이 있다³⁾.

이상에서 검토한 바와 같이 가장 적절한 반응계는 UO_2 , Cl_2 , C라는 것을 알 수 있었다.

3. 실험

본 연구에서 사용한 이산화우라늄은 Dark-brown UO_2 powder였으며, 그들의 입도는 전화율 및 휘발률에 영향을 미칠 수 있으므로 일정 조건 유지를 위해 200mesh이상의 것을 사용하였다. 환원제로는 일본 開動化學株式會社의 활성탄소 분말(Activated carbon powder)을 사용하였으며, 우라늄산화물과의 혼합정도에 따라 Cl_2 이용률이 변화되므로 200mesh이상의 것을 사용하였다. 반응가스로는 미국의 Solkartronic Chemical Inc.의 99.99% 고순도 Cl_2 를 사용하

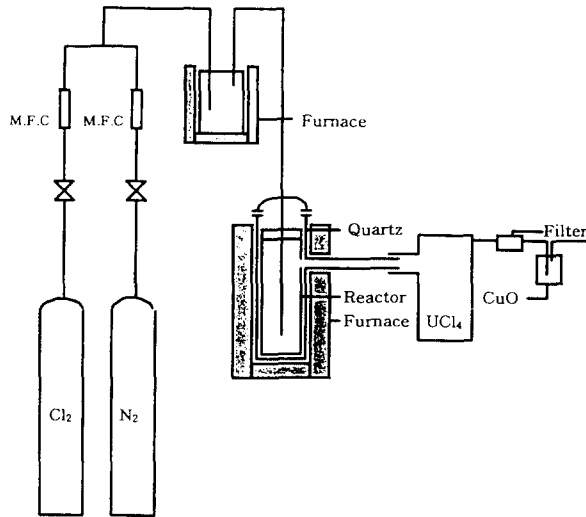


Fig. 1. Schematic apparatus for chlorination of uranium dioxide

였다.

실험에 사용된 장치 및 공정의 흐름도는 Fig. 1과 같다. 주요 장치는 반응로(Furnace), Mass Flow Controller, Manifold, 포집기, 필터 및 연결관으로 이루어져 있다. 실험에 사용된 Cl_2 와 N_2 가스는 Mass Flow Controller를 통하여 유량을 조절한 후 주입한다. 이들 가스는 반응기에 도달되기 전에 완전히 혼합되도록 Manifold를 사용하였다. 반응로는 2개이며, 첫 번째 반응로는 혼합되어 주입되는 Cl_2 와 N_2 가스의 예열을 위해 사용한다. 두 번째 반응로는 우라늄산화물, 환원제가 용융염과 함께 염소가스와 반응하도록 반응기의 온도 조절을 위해 사용한다. 필터는 유리섬유가 내장된 유리관으로서 반응생성물이 응축되어 모이게 되는 포집기에서 포집되지 않고 배출가스와 함께 손실될 수 있는 생성물의 여과를 위한 것이다. 각 장치의 연결은 부식성에 강한 Viton tube와 SUS316배관을 사용하였으며, 연결부위는 조임장치를 사용하여 가스누설을 방지하였다.

환원제의 양은 반응당량비의 105%~200%, 염소가스 주입량은 반응당량비의 100%~300% 범위에서 실험하였다. 용융염을 사용하지 않는 기체-고체반응에서 UO_2 의 양은 0.05mole, 반응온도는 $600^\circ C$, 반응시간은 2시간으로 하였으며, 용융염을 사용하는 기체-액체반응에

서 UO_2 의 양은 0.038mole, 반응온도는 $600^\circ C$, 반응시간은 4시간으로 하였다.

반응 완료 후 전화율과 휘발률을 구하기 위해 반응기내부의 잔류물을 우라늄염화물의 용매로 침출하였다. 침출용액내 입자들과의 분리를 위해 3회 여과하여 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-ray 분석을 통하여 확인하였다.

4. 결과 및 고찰

우라늄산화물은 염화물보다 안정한 화합물이기 때문에 연구하고자 하는 반응계의 반응을 위해 환원제가 필요하며, 이에 따라 환원제의 사용량이 사염화우라늄제조에 미치는 영향을 알아보았다. Fig. 2, 3은 직접접촉에 의한 기체-고체반응과 용융염내의 기체-액체반응에서 환원제의 공급량변화에 따른 실험결과이며, Fig. 4는 염소화반응을 통하여 얻어진 생성물의 형태를 알아보기 위한 X-ray 분석 결과로서 생성물의 대부분이 UCl_4 임을 알 수 있다.

직접접촉에 의한 기체-고체반응은 환원제의 양을 반응당량비의 105%~140% 범위에서 증가시키에 따라 97.9%~99.2%의 높은 전화율을 보인 반면, 160%에서는 89.7%로 감소하였으며, 200%에서는 32.6%로 전화율의 급격한 감소를 보이고 있다. 이것은 환원제의 공급량이 105%~140% 범위에서는 반응물과 반응가스, 반응중간생성물과 탄소와의 접촉률이 높아 상대적으로 효율적인 반응이 진행된 것으로 판단된다. 그러나, 160%이상의 공급에서는 지나친 과량의 탄소가 오히려 반응물과 반응가스와의 접촉률을 낮게하여 전화율 감소를 초래하였다고 볼 수 있다. 휘발률은 105%에서 39.7%, 140%에서는 80.8%로 매우 높았으나 200%에서는 휘발률이 11.8%로 낮아져 전화율과 같은 경향을 보여주고 있다. 이같은 결과로 볼 때, 생성된 UCl_4 의 양에 따라 반응기내부 증기압이 변화되어 휘발률의 차이가 나타난 것으로 해석할 수 있으며, 얻고자 하는 UCl_4 의 제조를 위해서는 전화율이

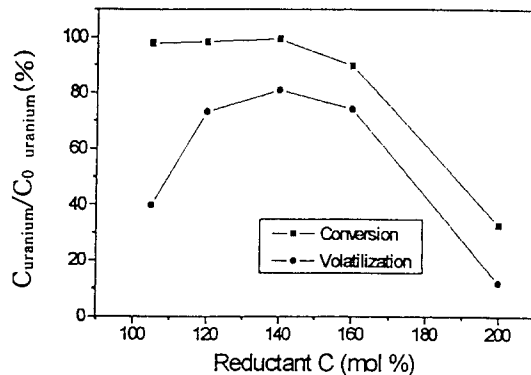


Fig. 2. Conversion ratio of UO_2 to UCl_4 and volatilization ratio of UCl_4 according to the various carbon amount in gas-solid reaction at $600^\circ C$.

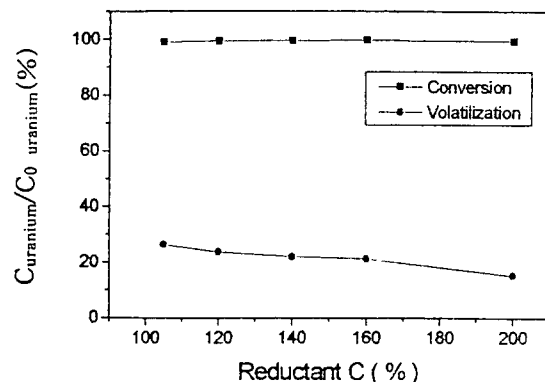
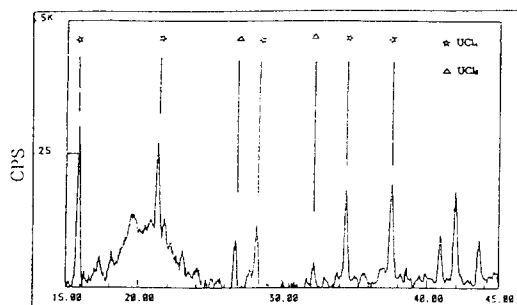


Fig. 3. Conversion ratio of UO_2 to UCl_4 and volatilization ratio of UCl_4 according to the various carbon amount in gas-solid liquid reaction at $600^\circ C$.



26

Fig. 4. X-ray diffraction pattern of Uranium chloride.

가장 높게 나타난 반응당량비의 140% 정도의 환원제 공급량이 가장 적절한 것으로 판단된다. 용융염내에서의 기체-액체반응은 환원제의

양이 반응당량비의 105%공급에서 98.9%, 200%에서는 99.2%로 매우 높은 전환율을 보이고 있다. 이것은 용융염내에 주입되는 공급가스의 교반효과에 의해 반응물과 반응가스의 균일한 접촉이 이루어졌으며 반응중간생성물과 환원제와의 산화, 환원반응이 효과적으로 진행되었기 때문이다. 휘발률은 반응당량비의 105%공급에서 26.3%로 가장 높으며 환원제의 양이 증가됨에 따라 감소하여 200%에서는 17.8%를 보였다. 이것은 환원제의 양이 증가되어 UCl_4 증기압이 낮아졌기 때문에 감소되었다는 것을 알 수 있다. 위의 결과로부터 용융염을 사용하는 기체-액체반응계에서는 환원제의 양을 반응당량비의 105%이상 사용할 경우 전환율은 미미하게 증가하나 휘발률은 오히려 감소되기 때문에 불순물과의 효과적인 분리를 위해 염화물의 휘발성을 이용하는 반응계에서는 바람직하지 않으므로 반응당량비의 105%정도를 사용하는 것이 적절한 양으로 판단된다.

이상에서 살펴본 바와 같이 기체-고체반응에서 환원제의 양은 반응의 효율성제고를 위한 전환율을 높일 수 있는 중요한 매개변수로 반응계의 조건에 따른 적정공급량 사용이 요구된다. 그러나, 용융염을 사용하는 기체-액체반응에서는 공급가스의 교반효과로 인해 전반응이 효과적으로 이루어질 뿐만 아니라 휘발성을 이용한 불순물과의 분리를 위해서 반응당량비의 105%이상은 적절하지 못하다는 것을 알 수 있었다.

반응가스인 염소의 주입량은 전환율과 휘발률 및 생성물의 형태에 영향을 미치므로 효율적인 반응을 위해서는 적정량의 염소주입량을 유지하는 것이 중요하다. Haas³⁾의 연구결과에 의하면 단위시간당 염소 주입량변화는 반응속도의 민감한 변화를 초래하며, 고순도의 UCl_4 제조를 위해서는 반응물로 양질의 UO_2 , C 또는 CO가 요구된다. 또한, 과량의 염소가스 사용은 UCl_4 로 휘발되기 전에 휘발성이 강한 UCl_5 , UCl_6 형태로 반응기를 떠나게 되므로 포집부분에서 이들을 다시 UCl_4 로 환원시키기 위한 공정이 필요하다고 하였다.

Fig. 5는 염소가스의 주입량을 변화시켜 얻은 실험결과를 나타내고 있다. 반응당량비의 100%로 주입하였을 때 반응기내부에 짙은

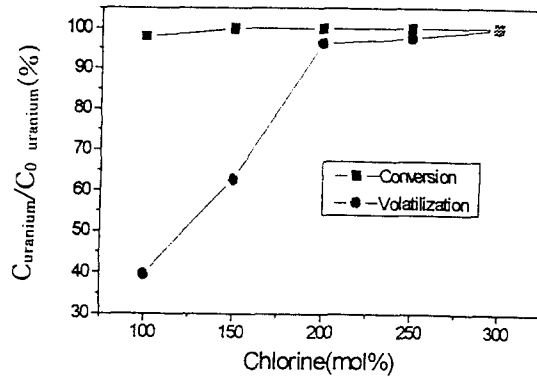


Fig. 5. Conversion ratio of UO_2 to UCl_4 and volatilization ratio of UCl_4 according to chlorine amount in gas-solid reaction at 600°C.

녹색의 덩어리가 형성되었으며, 포집부분에 녹색분말과 함께 미량의 갈색 분말이 포집되었다. 이것은 반응당량비에 따른 염소주입으로 생성물 대부분이 얼고자 하는 염화물형태인 UCl_4 였으며, 미량의 갈색분말은 미반응 Cl_2 와 UCl_4 와의 반응으로 UCl_5 또는 UCl_6 가 생성된 것으로 볼 수 있다. 이 조건에서의 전환율은 97.9%로 매우 높게 나타났다. 반응당량비의 150%로 주입하였을 때 반응기내부에 Dark-green의 덩어리를 볼 수 있었으며, 미반응 염소량의 증가로 인해 포집기로 이동되는 생성물에 UCl_5 의 색깔인 갈색 분말의 양이 증가함을 알 수 있었다. 이때 전환율은 99.9%로 반응이 거의 완료되었다는 것을 알 수 있다. 200%~300%공급에서는 반응초기부터 포집부분에 짙은 갈색의 생성물량이 급격히 증가했으며, 40분 정도에서 반응이 거의 완료되었다. 이것은 지나친 과량의 염소주입으로 인해 반응이 빠르게 진행되었으며, 생성된 UCl_4 가 미반응된 Cl_2 와 반응하여 휘발성이 강한 UCl_5 , UCl_6 형태의 고이온가 염화물이 형성되었기 때문이라 할 수 있다. 휘발률은 반응당량비의 100%로 염소가스를 주입하였을 때 39.7%로 낮았으나, 150%에서는 62.0%, 200%에서는 96.2%로 높게 나타났다. 즉, 반응당량비의 100%로 주입하였을 경우 반응생성물 대부분이 UCl_4 형태를 유지하며 포집기로 이동되었기 때문에 휘발된 양이 작지만, 150%이상에서는 미반응된 Cl_2 와 생성된 UCl_4 가 반응하여 휘발성이 강한 UCl_5 , UCl_6 를 생성하였기 때문인

것으로 볼 수 있다. 이같은 결과는 우라늄염 화물들의 증기압차이로도 설명이 가능하다. 즉, 반응온도에서 이들의 증기압을 계산하면 UCl_4 가 19.98mmHg인데 비해 UCl_6 과 UCl_5 는 각각 4139.0mmHg, 3042.3mmHg로 증기압차가 매우 크기 때문에 나타난 현상으로 간주된다. 따라서, 염소가스의 주입량을 반응당량비 이상으로 유지하면 휘발률은 증가시킬 수 있으나 얻고자 하는 생성물인 UCl_4 를 제조하기 위해서는 별도의 환원공정이 요구되므로 효율적이지 못한 조건이 된다. 따라서, 원하는 반응생성물인 UCl_4 를 얻기 위해서는 반응당량비에 따른 염소주입량 유지가 효율적이며, 휘발률을 높이기 위해서는 반응온도를 상승시켜 증기압을 높여주는 방법이 효과적이라는 것을 알 수 있다.

5. 결 론

이산화우라늄의 염소화반응을 이용하여 사염화우라늄을 제조할 때 용융염을 사용하지 않는 기체-고체반응계의 경우 환원제량 증가에 따라 전화율과 휘발율이 증가하였으나 지나친 과량을 사용하였을 경우 오히려 감소하였다. 용융염을 사용한 기체-액체반응계에서는 환원제량 증가에 따라 전화율의 증가는 미미하였으나 휘발율은 감소하였다. 실험결과로

부터 얻은 적절한 환원제의 양은 용융염을 사용하지 않는 기체-고체반응에서 반응당량비의 약 140%였으며, 용융염을 사용하는 기체-액체반응의 경우 반응당량비의 약 105%였다.

염소가스 주입량은 생성물의 형태를 결정해주는 주요 인자로서, 원하는 반응생성물의 형태인 UCl_4 를 얻기 위해서는 반응당량비의 100%가 가장 적절한 량이었다.

참 고 문 헌

1. 남궁 해 등, KAERI/RR-239/80(1980).
2. 송연호, "금속황화물의 염소화 반응 및 그 활용에 관한 연구", 박사학위논문, 단국대 (1995).
3. P. A. Haas et al., ORNL-TM-11792 (1991).
4. T. A. Gens, ORNL-TM-1340(1965).
5. K. S. Warren and L. M. Ferris, ORNL-3977(1966).
6. Yves Bertand et al., U.S.Patent 5,164,050 (1992).
7. S. P. Sood et al., B.A.R.C.-404(1969)
8. T. A. Gens, ORNL-3376(1963).
9. W. K. Doverksen, Norris, U.S.Patent 4,717,420(1988).