

## Cd를 이용한 저비용의 우라늄염화물 제조특성 연구

강희석, 우문식, 김응수, 이윤상, 이한수  
 한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 덕진동 150번지  
[hskang1@kaeri.re.kr](mailto:hskang1@kaeri.re.kr)

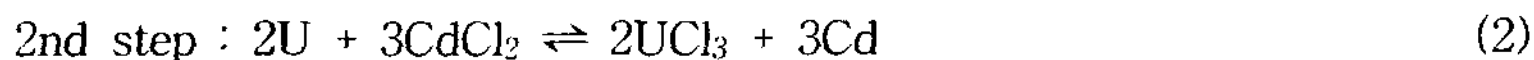
### 1. 서론

전해정련조에서 출발물질로 사용되는  $UCl_3$ 의 제조 시 이제까지 알려진 고전적인 방법은 Gerd Meyer 등[1]이 연구한 U metal의 filings를 수소분위기에서  $250^\circ C$ 로 가열하여  $UH_3$ 를 생성시킨 다음, Ar 분위기에서  $300^\circ C$ 로 dehydrogenation시키고, 여기에서 얻어진 미세분말을 HCl gas와  $250^\circ C$ 에서 반응시키면  $UCl_3$ 와  $UCl_4$ 가 얻어지는 방법이었다. 하지만 염소화반응의 반응물질로 사용되는 gas 상태의 HCl은 철제 금속 또는 어떤 형태의 합금으로 된 철제 반응용기를 부식시킨다는 심각한 고민이 존재한다. 따라서 부식성이 없는 염소화반응의 반응물질이 여러 분야에서 탐구되고 있다.

$CdCl_2$ 는 철제 반응용기에 대한 부식성이 없으면서 U 을  $UCl_3$ 로 염소화시킬 수 있는 적합한 물질로 William E. Miller 등[2]이 소개한 바 있다. 만일 상용화된  $CdCl_2$ 를 구입해  $UCl_3$ 제조공정에 사용한다면 너무 높은 비용과 Cd 폐기물로 인한 2차적 비용이 발생하는 단점이 있다.  $UCl_3$  제조를 위한 또 하나의 방법은 pyrophoric  $UH_3$ 를 이용하는 방법인데, 이 방법 또한 대용량의  $UCl_3$  제조를 위해서는 안전을 고려한 장비 및 설치비용이 매우 높은 벽에 부딪히게 된다. 하지만 gas 상태의  $Cl_2$  와 액체상태의 Cd 를 반응시켜  $CdCl_2$ 를 생성시킨 후, 제조된  $CdCl_2$ 와 U 을 반응시켜  $UCl_3$ 를 제조할 수 있다면 상용의  $CdCl_2$ 를 구입해서 사용하는 방법보다 훨씬 적은 비용의 이점이 있으며, 반응물중의 Cd 가 연속적으로 재순환되어 U과 반응하여  $UCl_3$ 를 생성하는  $CdCl_2$ 의 제조에 사용되므로 대량의 Cd 폐기물이 생성되는 상용의  $CdCl_2$ 를 직접 사용하는 방법보다 유리한 장점이 있다. 그러므로 본 연구의 목적은  $Cl_2$  gas에 의한 철제 반응용기 및 주변장치의 부식이 발생되지 않는 상태에서 gas 상태의  $Cl_2$ 와 액체상태의 Cd, 그리고 U metal을 이용하여 LiCl-KCl의 용융염에서  $UCl_3$ 를 제조하는 방법과 장치개발에 있다. 부수적인 목적은  $UCl_3$ 의 제조반응 시 가능한 한 낮은 비용과 Cd 폐기물이 생성되지 않는 조건으로 수행할 수 있는 방법 및 장치개발에도 있다.

### 2. 실험 및 결과

$UCl_3$ 의 제조반응 시 생성물질인  $UCl_3$ 가 생성되기까지 수반되는 반응식은 다음과 같다.



$UCl_3$ 의 제조반응 시 반응용기 및 관련 장비의 재질의 부식이 없이 다량의  $UCl_3$ 를 제조하기 위해 부식성이 없는  $CdCl_2$ 를 이용하였다. 반응기 및  $Cl_2$  gas 라인에 부식에 비교적 강한 sus316을 사용하였으며, 그림 1의 (a)와 같은 구조로 반응기를 제작하였다. 액상의 Cd층은 반응기 내에서 바닥층이고, 바로 윗층은 초기에는  $CdCl_2$ 가 없는 KCl-LiCl 혼합염 층으로 유지된다. 반응기 내부의 온도는 두 층이 액체상태로 유지될 수 있도록  $600^\circ C$ 를 유지하였다. 금속튜브를 넣어 아래쪽 끝은 액상의 Cd 층에 닿도록 하고, 반응기 하단의 액상 Cd층에  $Cl_2$  gas를 주입하여 반응식 (1)과 같은 반응으로  $CdCl_2$ 를 생성시킨 후 제조된  $CdCl_2$  밀도는 3.37, Cd는 7.82이고 Cd에서  $CdCl_2$ 의 용해도는 거의 0에 가까우므로  $CdCl_2$ 는 밀도차이에 의해 액체 Cd층의 위쪽 층인 KCl-LiCl 혼합염 층으로 이동하게 된다. 이동된  $CdCl_2$ 는 반응기의 상부 LiCl-KCl salt 층에 위치된 U ingot이 담긴 basket 과 접촉하게 되고, 접촉된  $CdCl_2$ 와 U ingot은 반응하여  $UCl_3$ 를 생성하게 된다. 반응 후 Cd 금속은 밀도차이 때문에 다시 반응기 하단의 액상 Cd 층으로 내려와서 재순환하게 되고, 제조된  $UCl_3$ 는 salt층에서 용해되어  $UCl_3$ -LiCl-KCl 형태로 존재하게 된다. 반응 완결 후 반응기의 온도를 낮추어 반응기에 압력을 가하여 생성물을 고형화 시켰다. 반응이 완결된

후 그림 2와 같이 시료를 채취하여 그림 3과 같이 XRD 분석을 수행하였다.

향후 J. Gonzalez 등[3], M.R. Esquivel 등[4]이 연구한 Fe와 Ti, Cerium dioxide 등에 대한 염소화 반응같이 Cd와 U의 염소화반응에 대한 온도의 영향을 확인하는 non-isothermal chlorination, isothermal chlorination, 그리고 Cl<sub>2</sub> gas의 공급 시 total flow rate의 영향을 확인할 필요가 있다.

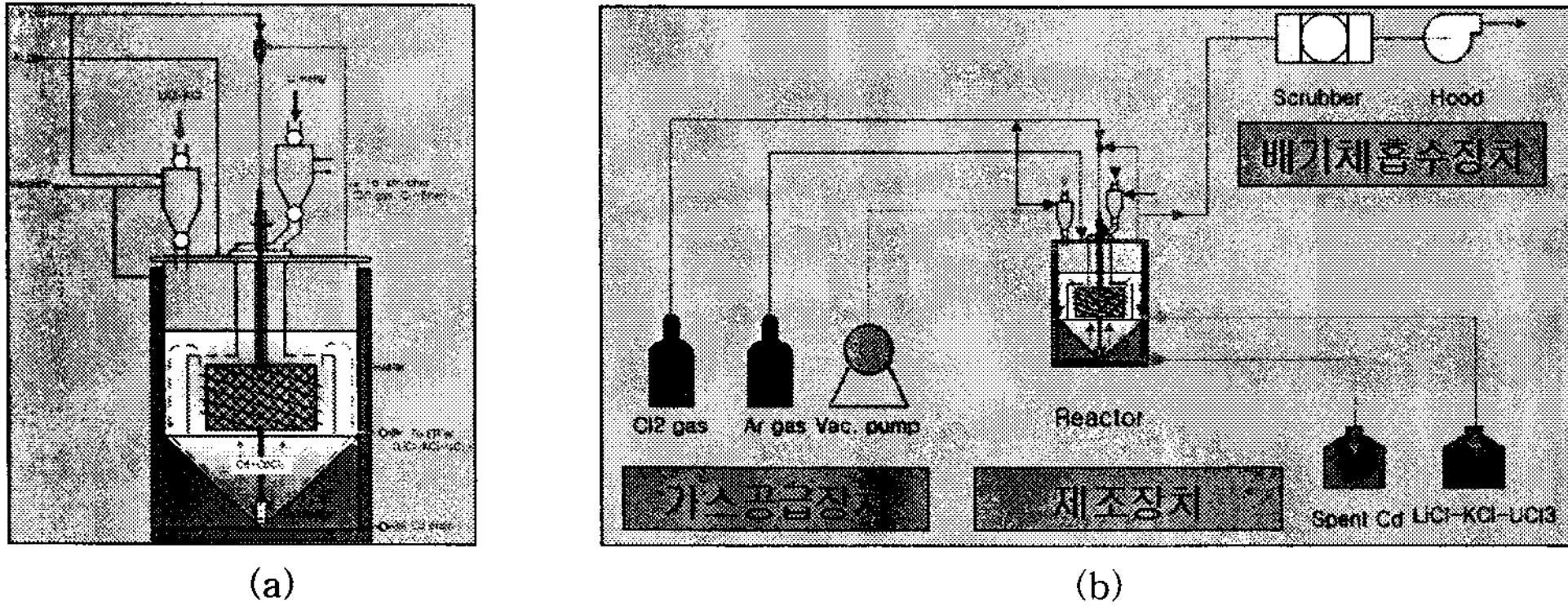


그림 1. UCl<sub>3</sub> 제조장치; (a) 반응기, (b) 장치개념도

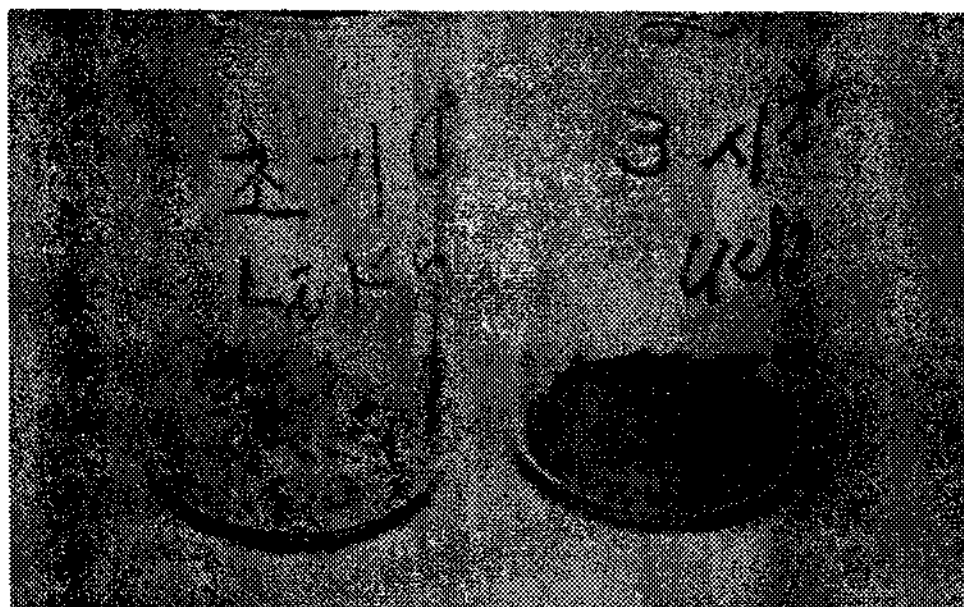


그림 2. LiCl-KCl 과 UCl<sub>3</sub>-LiCl-KCl 혼합염

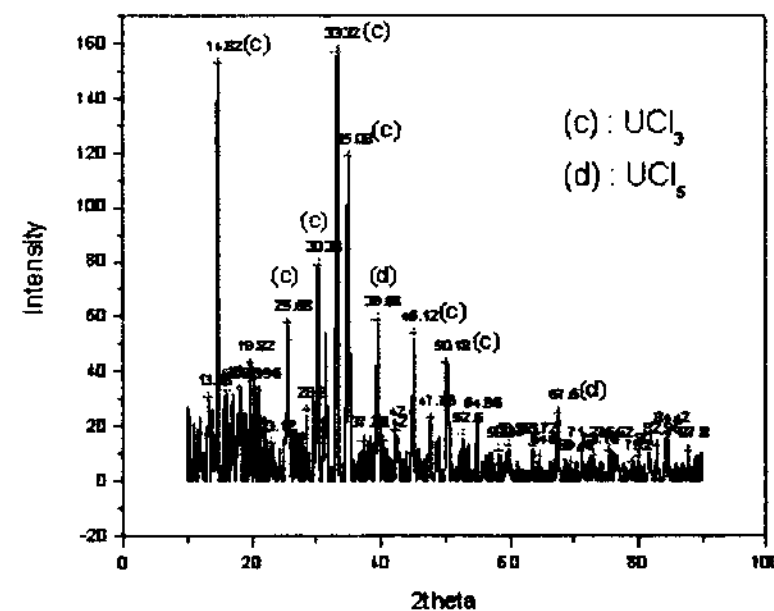


그림 3. UCl<sub>3</sub>의 XRD 분석

### 3. 결론

전해정련시스템에서 출발물질인 UCl<sub>3</sub>-LiCl-KCl의 제조를 위해 Cl<sub>2</sub> gas에 의한 철제 반응용기 및 주변장치의 부식이 발생되지 않는 상태에서 우라늄염화물 제조실험을 수행하였다. 부식성은 없지만 상용으로는 고가인 CdCl<sub>2</sub>보다 상대적으로 저가인 Cd와 Cl<sub>2</sub>를 이용하여 CdCl<sub>2</sub>를 생성시킨 후, 제조된 CdCl<sub>2</sub>와 U metal을 반응시켜 UCl<sub>3</sub>를 제조하였다. 액상의 Cd에 Cl<sub>2</sub> gas를 공급시켜 CdCl<sub>2</sub>를 생성시켰으며, Cd와 CdCl<sub>2</sub>의 밀도차이에 의한 CdCl<sub>2</sub>의 이동을 유도하여 U metal과 반응하도록 접촉시키는 장치를 제작하여 UCl<sub>3</sub>-LiCl-KCl의 생성을 확인하였다.

### 참고문헌

- [1] Gerd Meyer, H-Chr. Gaebell and R. Hoppe, "K<sub>2</sub>UCl<sub>5</sub>, Rb<sub>2</sub>UCl<sub>5</sub>, UCl<sub>3</sub> and a Comparison with Analogous Rare Earth Chlorides", J. of the Less-Common Metals, 93(1983) 347-351
- [2] William E. Miller, Zygment Tomczuk, US Patent: US 6,800,262,B1, "Method for making a Uranium chloride salt product" 2004
- [3] J. Gonzalez, M. del C. Ruiz, "Bleaching of Kaolins and Clays by Chlorination of Iron and Titanium" Applied Clay Science 33 (2006) 219-229
- [4] M.R. Esquivel, A.E. Bohe, D.M. Pasquevich, "Chlorination of Cerium Dioxide", Thermochemica Acta, 398(2003) 81-91