

Cd와 Cl₂의 반응을 이용한 LiCl-KCl-UCl₃ 제조

강희석, 우문식, 이한수

한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 덕진동 150번지

hskang1@kaeri.re.kr

1. 서론

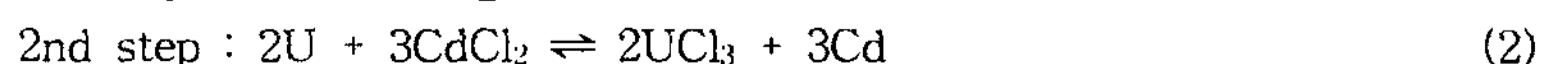
전해정련조에서 사용되는 salt는 LiCl-KCl 용융염이며, 이 용융염은 전기화학적으로 불순물을 포함한 양극의 U 및 TRU 금속을 순수한 우라늄만 음극에 전착시켜 분리하기 위하여 초기 salt 용액에 충분한 우라늄 이온이 용해되어 있어야 한다. 따라서 salt 안에 충분한 우라늄이온이 존재하기 위하여 일정량의 UCl₃를 전해정련조에 미리 공급해야하므로 이를 제조하기 위해서는 전해정련조 안에서 직접 제조하는 방법과 외부에서 제조하여 전해정련조에 공급하는 방법이 있다. 전해정련조 안에서 직접 제조하는 경우 별도의 UCl₃ 제조장치가 필요없이 장치가 간편해진다는 장점도 있지만 우라늄 금속의 산화제로 사용되는 Cd 염화물에서 Cd가 기화하면서 전해정련조의 내부에 일으키는 여러 가지 문제점과 대량처리의 경우에는 더욱 곤란한 문제점 때문에 최근에는 외부에서 UCl₃를 제조하여 전해정련조에 이송하는 형태로 구성하는 추세이다.

전해정련조에서 출발물질로 사용되는 UCl₃의 제조 시 이제까지 알려진 고전적인 방법은 Gerd Meyer 등이 연구한 U metal의 filings를 수소분위기에서 250℃로 가열하여 UH₃를 생성시킨 다음, Ar 분위기에서 300℃로 dehydrogenation시키고, 여기에서 얻어진 미세분말을 HCl gas와 250℃에서 반응시키면 UCl₃와 UCl₄가 얻어지는 방법이 있으며, $2U + 6HCl(g) = 2UCl_3 + 3H_2(g)$ 의 반응을 이용하여 UCl₃를 얻는 방법도 있다. 그러나 이 방법들은 모두 HCl gas를 사용한다는 공통점이 있으며, 대용량의 UH₃를 제조하기 위해서는 필연적으로 철제 금속 또는 어떤 형태의 합금으로 된 반응장치를 설치하게 되는데, 염소화반응의 반응물질로 사용되는 gas 상태의 HCl은 철제 금속 또는 어떤 형태의 합금으로 된 철제 반응용기를 부식시킨다는 심각한 고민이 존재한다. 따라서 염소함유 물질에 대한 부식성이 없는 염소화반응의 반응물질이 여러 분야에서 탐구되고 있다.

CdCl₂는 철제 반응용기에 대한 부식성이 없으면서 U 을 UCl₃로 염소화시킬 수 있는 적합한 물질로 William E. Miller 등이 소개한 바 있다. 만일 상용화된 CdCl₂를 구입해 UCl₃제조공정에 사용한다면 너무 높은 비용과 Cd 폐기물로 인한 2차적 비용이 발생하는 단점이 있다. 가스 상태의 Cl₂와 액체상태의 Cd 를 반응시켜 CdCl₂를 생성시킨 후, 제조된 CdCl₂와 U 을 반응시켜 UCl₃를 제조할 수 있다면 상용의 CdCl₂를 구입해서 사용하는 방법보다 훨씬 적은 비용의 이점이 있으며, 반응물중의 Cd 가 연속적으로 재순환되어 U과 반응하여 UCl₃를 생성하는 CdCl₂의 제조에 사용되므로 Cd 폐기물 발생 측면에서도 유리한 장점이 있다. 그러므로 본 연구의 목적은 Cl₂ gas에 의한 철제 반응용기 및 주변장치의 부식이 발생되지 않는 상태에서 gas 상태의 Cl₂와 액체상태의 Cd, 그리고 U metal을 이용하여 LiCl-KCl의 용융염에서 UCl₃를 제조하는 방법과 장치개발에 있다. 부수적인 목적은 UCl₃의 제조반응 시 가능한 한 낮은 비용과 Cd 폐기물이 생성되지 않는 조건으로 수행할 수 있는 방법 및 장치개발에도 있다.

2. 실험 및 결과

UCl₃의 제조반응 시 반응용기 및 관련 장비의 재질의 부식이 없이 다량의 UCl₃를 제조하기 위해 부식성이 없는 CdCl₂를 이용하였다. 반응기 및 Cl₂ gas 라인에 부식에 비교적 강한 sus316을 사용하였으며, 그림 1의 장치개념도와 같은 구성으로 제조장치를 설치하였다. UCl₃의 제조반응 시 생성물질인 UCl₃가 생성되기까지 수반되는 반응식은 다음과 같다.



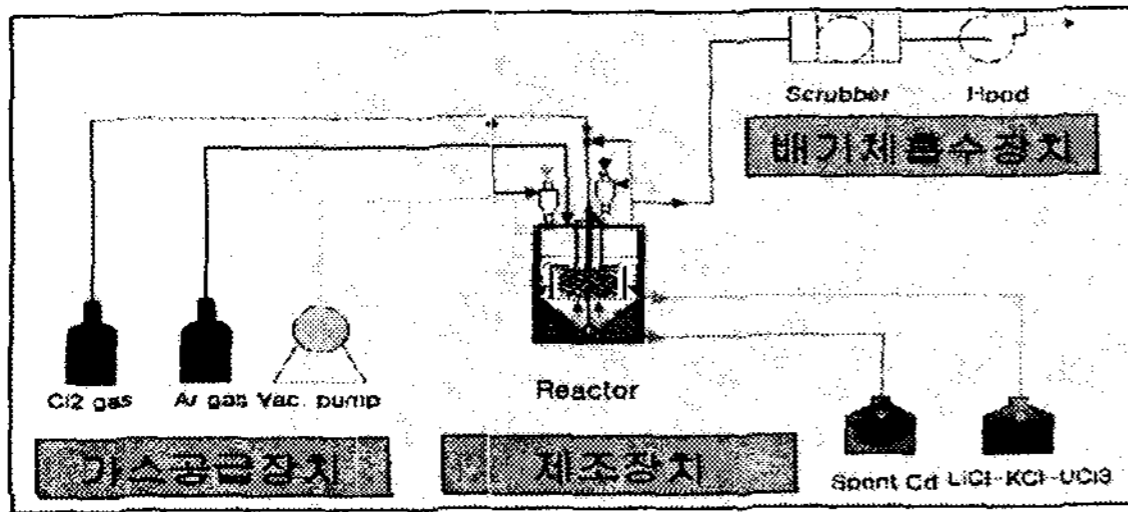


그림 1. UCl₃ 제조장치 개념도

액상의 Cd층은 반응기 내에서 바닥층이고, 바로 윗층은 초기에는 CdCl₂가 없는 KCl-LiCl 혼합염 층으로 유지된다. 반응기 내부의 온도는 두 층이 액체상태로 유지될 수 있는 용융점 이상의 온도인 600 °C를 유지하였다. 금속튜브 안쪽에 quartz 튜브를 넣어 아래쪽 끝은 액상의 Cd 층에 담가 지도록 하고, 반응기 하단의 액상 Cd층에 Cl₂ gas를 주입하여 반응식(1)과 같은 반응으로 CdCl₂를 생성시켰다. 제조된 CdCl₂ 밀도는 3.37, Cd는 7.82이고 Cd에서 CdCl₂의 용해도는 거의 0에 가까우므로 CdCl₂는 밀도차이에 의해 액체 Cd층의 위쪽 층인 KCl-LiCl 혼합염 층으로 이동하게 된다. 이동된 CdCl₂는 반응기의 상부 LiCl-KCl salt 층에 위치한 U ingot이 담긴 basket 과 접촉하게 되고, 접촉된 CdCl₂와 U ingot은 반응하여 UCl₃를 생성하게 된다. 반응 후 Cd 금속은 밀도차이 때문에 다시 반응기 하단의 액상 Cd 층으로 내려와서 재순환하게 되고, 제조된 UCl₃는 salt층에서 용해되어 UCl₃-LiCl-KCl 형태로 존재하게 된다. 그림 2에 Cd 및 U에 대한 염소화반응의 열

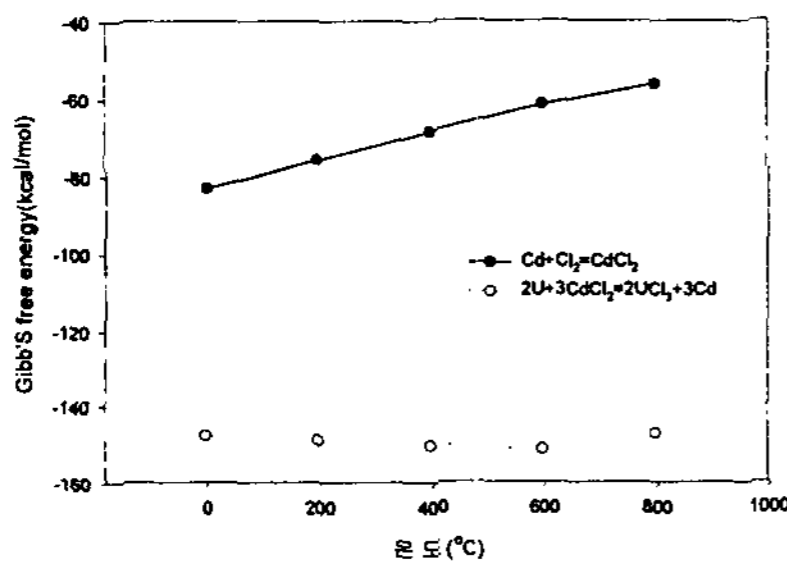


그림 2. Cd 및 U의 염소화반응의 열역학적 특성

역학적 특성을 그래프로 나타낸 바와 같이 Cd 및 U에 대한 염소화 반응은 매우 잘 일어날 수 있음을 예측할 수 있다. 반응 완결 후 반응기의 온도를 낮추어 반응생성물을 고형화시켰다. 반응기 내 U ingot 을 넣기 전의 KCl-LiCl 혼합염 및 반응이 완결된 후의 UCl₃-LiCl-KCl 혼합염 시료를 채취하여 UCl₃ 생성을 확인하기 위한 XRD 분석을 수행하여 그림 3에 나타내었다.

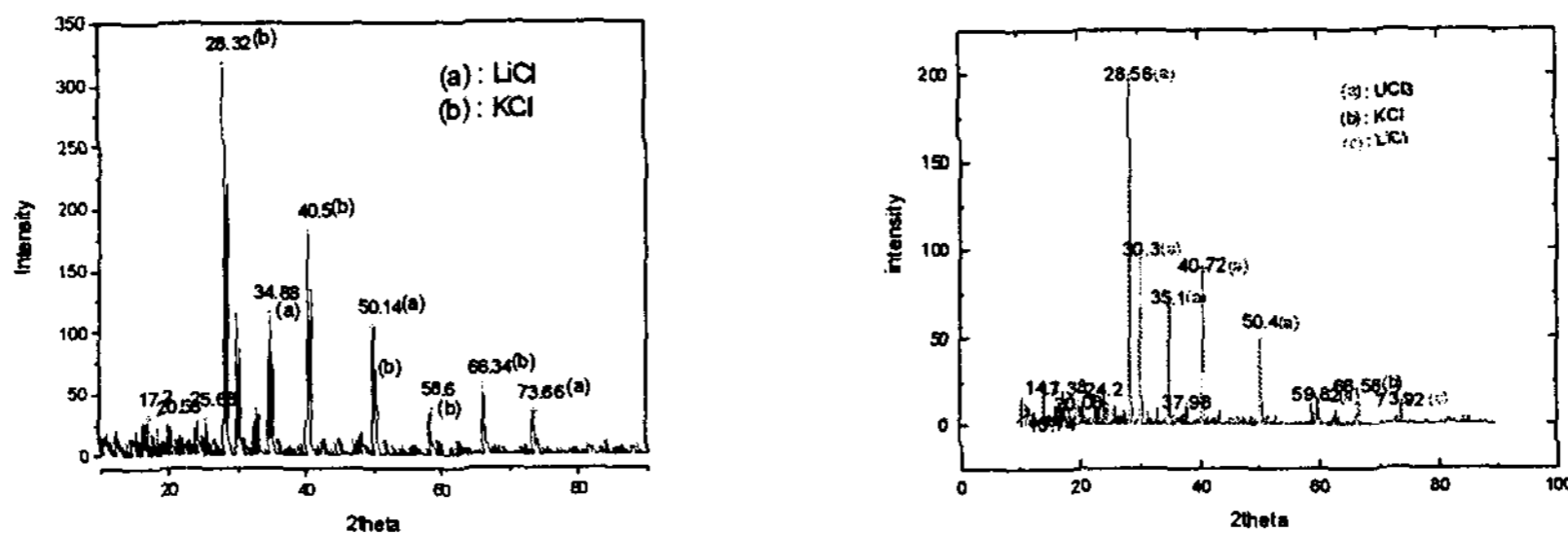


그림 3. 반응 전의 LiCl-KCl 과 반응 후의 UCl₃-LiCl-KCl 혼합염의 XRD 분석

3. 결론

전해정련조에서 출발물질인 UCl₃-LiCl-KCl의 제조실험을 수행하였다. 저비용 및 낮은 부식성 유지를 위해 위해 Cd와 Cl₂를 이용하여 CdCl₂를 생성시킨 후, 밀도차이에 의한 CdCl₂의 이동을 유도하여 CdCl₂와 U metal을 반응시켜 UCl₃를 제조하였다.