

1988年度  
核燃料變換 및 再變換工程改善研究

Improvement of Conversion and Reconversion Process for  
Nuclear Fuel

研究機關  
韓國에너지研究所

科學技術處

# 제 출 문

과학기술처 장관 귀하

본 보고서를 "핵연료 변환 및 재변환 공정 개선 연구" 사업의 1988년도 연구보고서로 제출합니다.

1989. 5. .

주관연구기관명 : 한국 에너지 연구소

연구책임자 : 張 仁 順

참 여 자 : 최정송, 황성태, 박진호, 운명환, 최운동, 박상찬, 신영준  
이일희, 김응호, 정원명, 김태준, 최종현, 박장진, 이규일  
조병렬, 정동용, 정경채, 우문식, 권상운, 문병환, 김병호  
김광욱, 김영환(A), 김영환(B), 이원경, 홍순복, 김연구

감수 위원 : 김 용 익

# 요 약 문

## I. 제 목

핵연료 변환 및 재변환 공정 개선 연구

## II. 연구 목적 및 중요성

'90년대 국내 전 원자력 발전소의 핵연료 안정공급을 위해 변환 및 재변환 기술의 확립 및 토착화는 무엇보다도 중요한 일이다. 이를 위해 공정 개선 및 경제성 높은 분말 공급체제를 확립하고자 한다.

## III. 연구의 내용 및 범위

### 1. 우라늄 정제 공정

- 우라늄 스크랩 배소 특성

- 중수로용 UO<sub>2</sub> 소결체 제조시 발생된 우라늄 스크랩 배소 특성

- - 우라늄 스크랩 처리 장치 설계 및 제작

- 맥동 추출탑 설계용 컴퓨터 코드 개발

- 기본 모델 설정
- 컴퓨터 코드 개발
- 컴퓨터 코드 검증 및 평가

### 2. UO<sub>2</sub> 분말 제조 공정 개선

- 분말 품질 개선을 위한 기초 자료 획득
  - UO<sub>2</sub> 및 UO<sub>3</sub> 분말의 기공 특성
  - 유동특성 파악을 위한 입자간 인력 측정
- 유동층 반응기 개선
  - AUC 분말의 공급 장치 개선
  - Distributor 의 구조 개선

### 3. 재변환 공정 개선

- UF6 cylinder tail 회수공정 개발
  - 기본 개념 확립

### 4. 우라늄 및 유기물질 회수 공정 개발

- 재변환 여액중 불소회수
  - NaF 침전 조건 확립
  - CaF<sub>2</sub> 침전 조건 확립
- 메탄올 처리기술 개발
  - 연소에의한 메탄올 처리

## IV. 결과 및 활용에 대한 건의

### 1. 우라늄 정제 공정

- 우라늄 스크랩 배소 특성
  - 최적 조업 조건 확립
  - 배소로 및 산화로 장치 설계 및 제작
- 맥동탑 설계용 컴퓨터 코드 개발
  - Population & dispersion model 설정

## 2. UO2 분말 제조 공정 개선

- UO3 및 UO2 의 가공 구조 규명
- AUC, UO3, UO2 분말의 입자간의 인력 측정
  - 입자간 인력 / 입자중력 = 7~53
- 유동층 반응기 개선
  - Feeder : vibration → pinch valve
  - Distributor : cone → cylinder type

## 3. 재변환 공정 개선

- Tail 회수를 위한 P & ID 확정

## 4. 우라늄 및 유가물질 회수

- 재변환 여액 중 불소회수
  - NaF 로 회수
  - 110 g-F/l → 15 g-F/l (86% 회수)
- - CaF2 로 회수
  - 150 g-F/l → 1 ppm (100% 회수)
- 메탄올 처리 기술 개발
  - 연소로 설계 및 제작
  - 연소효율 : 95%

앞으로도 UO2 분말 품질 개선 및 공정 개선을 위해 지속적인 연구가 필요하다.

# SUMMARY

## I. Project Title

Improvement of Conversion and Reconversion Process for Nuclear Fuel.

## II. Objective and Importance of the Project

It is essential to establish and localize the technology of conversion and reconversion for stable nuclear fuel supply to all the Korean nuclear power plants in the 1990's. The stable supply system of highly economical UO<sub>2</sub> powder through improvement of process and powder quality is to be established.

## III. Scope and contents of the project

### 1. Uranium purification process

- Calcination characteristics of uranium scrap
  - Calcination characteristics of uranium scrap from fabrication plant of HWR nuclear fuel
  - Design and manufacture of equipment to treat uranium scrap
  
- Development of computer code to design the pulsed extraction column

- Establishment of basic model to design computer code
- Development of the computer code UCPC-1 (uranium concentration profile calculation in extraction column)
- Test and evaluation for the computer code UCPC-1

## 2. Process improvement for manufacturing UO<sub>2</sub> powder

- Basic data acquisition for improvement of UO<sub>2</sub> powder properties
  - Pore characteristics of UO<sub>2</sub> and UO<sub>3</sub> powders
  - Measurement of interparticle forces for defining fluidization properties
- Improvement of the fluidized bed reactor in commercial plant
  - Improvement of feeding equipment of AUC powder
  - Improvement of distributor structure

## 3. Improvement of reconversion process for PWR

- Process development for recovery of UF<sub>6</sub> cylinder tail
  - Establishment of basic concepts

## 4. Process development for recovery of uranium and valuable materials

- Fluorine recovery in AUC filtrate from reconversion process
  - Determination of precipitation conditions as NaF form

- Determination of precipitation conditions as  $\text{CaF}_2$  form
- Development of treatment technology for waste methanol
  - Methanol treatment by combustion

#### IV. Results and Proposal for Application

##### 1. Uranium purification process

- Establishment of optimum condition to treat uranium scrap from fabrication plant of HWR nuclear fuel
- Design and manufacture of equipment to treat uranium scrap
- Development of the computer code UCPC-1
- Test and evaluation for the computer code UCPC-1

##### 2. Process improvement for manufacturing $\text{UO}_2$ powder

- Investigation on the pore structures of  $\text{UO}_2$  and  $\text{UO}_3$  particles
- Measurement of interparticle forces of  $\text{UO}_3$  and  $\text{UO}_2$  particles
  - Interparticle force/particle gravity force =  $7 \sim 53$
- Improvement of the fluidized bed reactor in commercial plant



- Feeder : vibration type → pinch valve type
- Distributor : cone type → cylinder type

### 3. Improvement of PWR reconversion process

- Establishment of P&ID for UF6 tail recovery

### 4. Recovery of uranium and valuable materials

- Fluorine recovery in AUC filtrate from reconversion process

- Recovery as NaF

110 g-F/l → 15 g-F/l (recovery ratio : 86 %)

- Recovery as CaF<sub>2</sub>

15 g-F/l → 1 ppm (recovery ratio : 100 %)

- Development of treatment technology for waste methanol

- Design and manufacture of combustor

(combustion efficiency : .95 %)

In the future, further studies are needed in order to improve the quality and manufacturing process of UO<sub>2</sub> powder.

# 목 차

제 1 장	서 론 . . . . .	- xi
제 2 장	본 론 . . . . .	xiv
제 1 절	우라늄 정제 공정 연구 . . . . .	xv
1.	서 론 . . . . .	1
2.	우라늄 스크랩 배소 특성 연구 . . . . .	2
3.	맥동 추출탑 설계용 computer code 개발 . . . . .	54
4.	결 론 . . . . .	101
	참고문헌 . . . . .	102
	부 록 . . . . .	104
제 2 절	UO <sub>2</sub> 분말 품질 개선 연구 . . . . .	110
1.	서 론 . . . . .	117
2.	유동 특성 연구 . . . . .	118
3.	AUC 및 UO <sub>2</sub> 분말 특성 연구 . . . . .	181
4.	변환 시설의 개선 . . . . .	198
5.	결 론 . . . . .	201
	참고문헌 . . . . .	222

제 3 절	재변환 공정 개선 연구 . . . . .	224
1.	서 론 . . . . .	226
2.	공정원리 . . . . .	227
3.	주요장치 . . . . .	229
4.	장치운전 . . . . .	232
5.	주요기기들의 Data sheet . . . . .	235
6.	결 론 . . . . .	249
제 4 절	우라늄 및 유기물질 회수 공정 개선 . . . . .	250
1.	서 론 . . . . .	254
2.	재변환 여액으로 부터 불소 회수 공정 개발 . . . . .	255
3.	폐메탄올 처리 공정 개발 . . . . .	265
4.	결 론 . . . . .	
제 3 장	결론 및 건의 사항 . . . . .	272

# 제 1 장 서 론

## 제 1 장 서 론

본 연구소에서 1970년대 부터 우라늄 정제기술과 변환기술에 관하여 기초연구를 수행하여 왔다. 우라늄정제 기술은 현재 년 200톤 우라늄 생산규모의 증수로형 핵연료 제조를위한 우라늄 정제 시설이 확보되어 있어, 본 시설의 시험가동을 통하여 비교적 큰 규모의 정제시설의 운전, 보수 등 실제 생산에 관한 기술도 상당한 수준에 도달되어 있다. 이와 함께 실험실적 연구도 병행하여 기초자료와 문제점 발생시 응급 대처할 자료도 거의 확보하고 있는 상태이다.

변환,재변환 기술은 '79년 기초 실험을 시작한 이래 '82년 1톤 규모 실험실적 공정, '83년도 10톤 파이롯 플랜트 규모 '85년 25톤 규모 파이롯트 플랜트의 설계, 제작, 건설 및 운전에 성공한바 있다. 또 여기서 생산된 UO<sub>2</sub> 분말로서 75개 다발의 핵연료 시뮬품을 제작하여 월성원자력 발전소에 이미 장전 연소 시켰으며 독일 KWU 연구소에서 증수로는 물론 경수로에서 사용할 수 있는 우수한 UO<sub>2</sub> 분말로서 인정을 받은바 있다. 그러므로 이를 토대로 200톤 규모의 월성로형 UO<sub>2</sub> 분말 생산을 위한 양산공장을 착수 현재 생산 중에 있으며 이와 병행하여 200톤 규모 PWR 용 UO<sub>2</sub> 분말 생산 공장도 건설중에 있다.

그러나 변환 및 재변환 공장 운전중 필수적으로 회수하여야 하는 불순 우라늄 전처리 등은 아직 미흡한 상태이며 핵연료의 제조 단가를 낮추기 위한 UO<sub>2</sub> 분말의 품질개선으로서 소결체의 저온소결등에 적합한 분말제조 및 공정개선, 우라늄 및 유기물질의 회수 재활용 등에 관한 연구는 미흡한 상태이다.

본 연구에서는 우라늄 scrap 의 회수를 위해 핵연료 가공 공장에서 발생하는 scrap 분말의 특성조사, 용매추출탑 자동화용 computer code 개발에 관한 연구가 수행되었으며 변환 및 재변환공정의 분말 품질 개선을 위해 분말특성연구가 수행되었다. 끝으로 변환 및 재변환 침전 여액으로 부터 F 회수 기술개발 및 사용후 매탄을 회수 처리 기술 개발에 관한 연구가 수행되었다.

제 2 장 분 론

# 제 1 절 우라늄 정제 공정 연구



# 목 차

1. 서	본 .....	1
2. 우라늄 스크랩 배소 특성 연구 .....		2
가. 개	요 .....	2
나. 실험 장치 및 방법 .....		3
(1) 실험장치 .....		3
(2) 실험방법 .....		3
다. 실험 결과 및 고찰 .....		5
라. 우라늄 스크랩 처리 장치 .....		27
(1) 장치설명 .....		27
(2) 설계 기준 및 조건 .....		47
(3) 운전방법 .....		48
3. 맥동 추출탑 설계용 computer code 개발 .....		54
가. 개	요 .....	54
나. 기본 모델 .....		56
(1) 액적 분포 계산을 위한 모델 .....		56
(가) Population 수지 모델 .....		57
(나) 액적 상승속도에 따른 액적분포 계산 .....		60
(다) 물질 전달 계면적 산출 .....		61
(2) 농도 분포 계산을 위한 모델 .....		62

(가) 혼합모델 .....	63
(나) 분산모델 .....	66
(다) 피스톤 흐름 모델 .....	70
다. UCPC-1 code 모사 방법 .....	71
라. UCPC-1 code 검정 및 평가 .....	84
(1) 실험 장치 및 방법 .....	- 85
(2) 결과 및 고찰 .....	90
4. 결    론 .....	101
참고 문헌 .....	102
부    록 .....	104

## 표 목 차

Table 1.1	The present position of uranium scrap generated by fabrication plant .....	7
Table 1.2	Comparison of impurities in KAERI uranium scrap with nuclear grade UO <sub>2</sub> powder specified by ASTM .....	8
Table 1.3	Results obtained with oxidation of KAERI UO <sub>2</sub> scrap	14
Table 1.4	The measures to counter the troubles in operation of oxidation tank .....	52
Table 1.5	Calculated drop size as related to nozzle diameter and velocity of dispersed phase through nozzle .....	78
Table 1.6	Distribution data for uranyl nitrate .....	83
Table 1.7	Description of perforated-plate extraction column ..	88
Table 1.8	Operating variable and its range .....	88

## 그림 목 차

Fig. 1.1	Flow sheet for recovery of uranium from uranium scrap	6
Fig. 1.2	Differential thermal analysis of KAERI UO <sub>2</sub> sludge ..	10
Fig. 1.3	Thermo-gravimetric analysis of KAERI UO <sub>2</sub> sludge ....	11
Fig. 1.4	Weight gain versus time for the calcination of sintered UO <sub>2</sub> pellet as a function of calcination temperatures .....	15
Fig. 1.5	Phase diagram of the system uranium-oxygen .....	17
Fig. 1.6	KAERI UO <sub>2</sub> pellet fragments after heating at 500 °C .	18
Fig. 1.7	Schematic showing growth of U <sub>3</sub> O <sub>7</sub> and U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> on a UO <sub>2</sub> pellet surface in air .....	20
Fig. 1.8	Weight gain versus time curve for the calcination of sintered pellet with a each weight of sample at 500 °C .....	21
Fig. 1.9	Weight gain versus time for the calcination of UO <sub>2</sub> sludge as a function of calcination temperatures ...	22
Fig. 1.10	Weight gain versus time curve for the calcination of KAERI UO <sub>2</sub> sludge with and without cover at 400 °C ..	24
Fig. 1.11	Weight gain versus time curve for the calcination of KAERI UO <sub>2</sub> sludge with and without cover at 500 °C ..	25
Fig. 1.12	Weight gain versus time curve for the calcination of KAERI UO <sub>2</sub> sludge with and without cover at 800 °C ..	26

Fig. 1.13	The general skeleton of oxidation tank .....	29
Fig. 1.14	The sieve basket system .....	30
Fig. 1.15	The double acting cylinder system .....	31
Fig. 1.16	The cover system of oxidation tank .....	32
Fig. 1.17	The oxidation tank system .....	33
Fig. 1.18	The shaft system in oxidation tank .....	35
Fig. 1.19	The stuffing box housing system .....	36
Fig. 1.20	The grand system .....	37
Fig. 1.21	The cylinder mounting and lever system .....	38
Fig. 1.22	The bearing housing system .....	39
Fig. 1.23	The bearing bush and gland system .....	40
Fig. 1.24	The stopper and disk system .....	41
Fig. 1.25	The oxidation tank controller .....	42
Fig. 1.26	The arrangement plan of parts for O.T.C. control panel .....	43
Fig. 1.27	The connection method of the circuit with control panel .....	44
Fig. 1.28	The circuits of tank controller .....	45
Fig. 1.29	Schematic drawing of muffle furnace for the calcina- tion of UO <sub>2</sub> sludge .....	46
Fig. 1.30	The flow chart of oxidation tank .....	49
Fig. 1.31	Perfect mixed model .....	64
Fig. 1.32	Dispersion model .....	67

Fig. 1.33	Flow chart for calculation of sauter-mean diameter and hold-up .....	73
Fig. 1.34	Flow chart for calculation of concentration profile	75
Fig. 1.35	Effect of pulse velocity on Gamma distribution parameter, $\alpha$ .....	80
Fig. 1.36	Effect of pulse velocity on Gamma distribution parameter, $\beta$ .....	81
Fig. 1.37	Schematic diagram of pulsed perforated-plate extraction column .....	86
Fig. 1.38	Details of plate section, photographic position and sampling ports .....	87
Fig. 1.39	Axial hold-up profile in each case of extraction, stripping, and no mass transfer operations .....	91
Fig. 1.40	Effect of column height on local holdup at $V_c=0.286$ cm/sec, $V_d=0.714$ cm/sec .....	93
Fig. 1.41	Comparison between calculated and experimental drop size distributions .....	94
Fig. 1.42	Comparison between calculated and experimental uranium-concentration profiles .....	96
Fig. 1.43	Operating diagram of uranium extraction at input uranium conc= $210.74$ g/l .....	100

## 1. 서 론

핵연료 극산화 정책에 따라 증수로용 핵연료 본말 제조를 위한 변환시설은 이미 본 연구소에 시설이 설치되어 년 100톤-U 규모로 성공리에 가동중에 있으며 이와 더불어 변환시설에서 제조된 증수로용 우라늄 본말의 성형 가공시 가공공장에서 발생하는 우라늄 스크랩의 회수 및 용매 추출에 대한 연구도 병행되어왔다.

제 1차 특정 연구 기간에 우라늄 정제공정 연구에서는 우라늄 스크랩의 회수시 당 연구소에 설치되어 있는 우라늄 변환시설의 부분 개선을 위하여 핵연료 가공공장의 연마 공정에서 발생하는 오염된 우라늄 스크랩을 회수, 재순환하고 효율적인 회수 공정을 위한 스크랩 본말의 특성조사를 파악하였으며, computer code 개발을 위해 공정 화학의 물리, 화학적 특성자료를 문헌과 실험을 통하여 집대성 하였고 증수로용 핵연료 재변환시설에 설치된 우라늄 스크랩 회수 장치에 이용될 용매 추출장치의 최적 형태를 설정하기 위하여 장치들의 특성 비교 연구를 하였다.

본 연구에서는 전년도 연구에 이어 증수로용 핵연료 가공 공장에서 발생하는 우라늄 스크랩의 발생원별 발생량 및 배소특성을 조사하여 우라늄 스크랩의 효율적 처리방안을 제시하고 용매추출 장치의 computer code 를 개발하여 주어진 운전조건과 범위에 맞는 용매추출 장치를 설계할 수 있도록 하고자 한다.

## 2. 우라늄 스크랩 배소 특성 연구

### 가. 개 요

핵연료 가공 공장에서 발생하는 우라늄 스크랩은 크게 이산화 우라늄 분말의 압분 공정과 소결체 공정에서 발생하는 UO<sub>2</sub> pellet, 소결체 연마 공정에서 생성되는 UO<sub>2</sub> sludge, 기타 가공 공정중 기계 장치등에서 배출된 오염 물질이 진공 흡입기 등에 의해 포집되어 발생하는 불순 우라늄 스크랩으로 분류할 수 있으며 이들의 발생량은 연간 변환공장에서 공급하는 우라늄 1톤당 약 56 kg 으로서 5.6%에 해당된다. 한편 wet UO<sub>2</sub> scrap 인 UO<sub>2</sub> sludge 에는 연삭과정에서 절삭유와 냉각유가 섞이게 되고 연마기로부터 마모에 의하여 불순물등이 혼입될 것으로 추측된다.

불순물이나 유기물을 제거하지 않고 이를 용해한후 정제할때 용매 추출제들에 의하여 추출되지 않을뿐 아니라 유기상과 수용상의 경계면에 누적되어 유기상과 수용상의 상분리를 방해하는 조업상의 문제점을 수반하며 추출제의 손실 및 3상의 제거를 위한 또다른 어려움을 야기시킨다. 그러므로 이 불순물을 제거하기 위한 전처리 공정의 하나로서 배소공정을 거쳐서 가연성 물질이나 유기물질을 연소시킬 필요가 있다. 특히 이 배소공정을 통하여 가연성 유기물 질이 제거될뿐 아니라 우라늄스크랩은 U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> 으로 산화된다. 이렇게 산화된 U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> 은 UO<sub>2</sub>에 비하여 비표면적과 산화수가 크기 때문에 UO<sub>2</sub>의 용해 속도보다 빠르게 되고 질산의 소모량도 UO<sub>2</sub> 에 비하여 적기 때문에 배소공정을 통하여 U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> 으로 산화시켜 용해 시키는 것이 유리하다.

따라서 본 연구에서는 1차년도 연구결과에 미흡한 점을 보완하여



핵연료 공장에서 발생하는 우라늄 스크랩의 배소특성 실험을 수행하여 dirty uranium scrap 발생원별 우라늄 스크랩의 배소특성을 규명함으로써 배소로 제작 및 시설 조업시 유용한 자료를 제공하고 dirty uranium scrap의 효율적 처리에 있다.

## 나. 실험 장치 및 방법

### (1) 실험장치

본 연구에서 수행한 배소 실험은 2KW의 열용량을 가진 muffle furnace에서 행하였으며 furnace 내의 공간은 135mm x 90mm x 290mm로서 양 옆부분에만 열선이 설치되어 있다. 시료는 stainless steel로 제작된 102mm x 102mm x 75mm 크기의 사각형 sus boat에 담아서 일정 온도로 가열된 muffle furnace에 옮겨지고 배소중에 있는 시료는 electronic balance (Mettler PC 800)에서 계량되며 시료로서는 소결 UO<sub>2</sub> pellet과 연마공정시 발생하는 UO<sub>2</sub> sludge를 사용하였다. 또한 산화 특성을 알아 보기 위하여 열중량 분석 (TGA)와 시차 열분석 (DTA)을 Du pont 사 model 9900 thermal analyzer을 이용하여 수행하였다.

### (2) 실험방법

우라늄 스크랩이 배소특성을 알아보기 위하여 일정량의 시료를 sus boat에 채취하여 muffle furnace에 옮긴 뒤 300~800 °C의 배소 온도 범위에서 배소실험을 행하였으며, 또한 muffle furnace에서 우라늄 스크랩의 배소실험을 행하기 전에 열중량 분석 (TGA)과 시차 열분석 (DTA)을 통하여 우라늄 스크랩의 개괄적인 산화특성을 알아 보

왔다. 열중량 분석과 시차 열분석은 Du pont 사 model 9900 thermal analyzer 에 의해 행하여 졌으며 이때 분위기는 공기로서 50cc/ml 의 유량을 흘려 보냈다. 가열방법은 ramp heating에 의하여 실시하였으며 가열속도는 10 °C/min 이었다. 또한 흡착되는 크립톤의 원자수를 측정함으로써 비표면적을 산출하는 BBT 장치를 사용하여 배소전후 시료의 비표면적을 측정하였다. 한편 우라늄 스크랩이 furnace 에서 배소될때 UO<sub>2</sub> 산화반응에 의한 무게 변화와 함께 UO<sub>2</sub> 격자 사이로 산소가 확산, 흡착되어 UO<sub>2</sub> 의 결정 구조가 U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>의 결정 구조로 변함에 따라 용적이 증가된다. 이에 대한 UO<sub>2</sub> 의 산화 반응은 다음과 같다.



이와 같은 사실로부터 우라늄 스크랩 배소시 UO<sub>2</sub> 가 U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> 으로 변환되면서 약 3.9%의 무게 증가가 있음을 알수 있으며 이와 함께 우라늄 스크랩은 분말화된다. 따라서 배소온도와 배소시간을 결정하기 위하여 각 온도에서 배소되는 시료의 무게 변화가 일정할때의 시간을 조사하였고 이때 배소가 끝난 시간에서의 무게증가를 측정하여 각 온도에서 우라늄 스크랩의 산화가 완결되었는지를 확인함과 동시에 titration 에 의한 우라늄 분석을 함께 수행하였다.

특히 UO<sub>2</sub> pellet 의 배소시 pellet 의 표면에서는 산소에 의한 흡착과 그후에 산소확산이 일어나는 점진적인 산화 반응으로 인하여 용적 증가가 UO<sub>2</sub> sludge 와는 다르게 나타나기 때문에 이를 잘 관찰함으로써 우라늄 스크랩 회수공정의 전처리 공정인 배소공정의 배소로 설계와 운전시에 이러한 배소특성 결과를 유용한 자료로서 이용할

수 있다. 또한 우라늄 스크랩의 배소공정시 공기의 유입이 배소특성에 영향을 미치는 가를 검토하기 위하여 sus boat 에 덮개를 덮어서 공기의 유입을 한정시켜 부분적으로나마 이들의 영향을 조사하였고 또한 덮개의 설치로 인하여 고온에서 발생하는 열대류에 의한 시료의 비산을 아울러 조사하였다.

그리고 배소후 UO<sub>2</sub> sludge 내에 가연성 유기물질의 잔존여부를 확인하기 위하여 배소실험이 끝난 시료를 25 ml mass cylinder 에서 9N HNO<sub>3</sub> 로 용해시켜 UO<sub>2</sub> sludge 내에 포함된 가연성 유기물질의 잔존여부를 육안으로 관찰하여 보았다.

지금까지 설명된 우라늄 회수 공정의 전처리 공정인 배소공정에서 U308 형태로 산화된 우라늄은 불순물을 다량 포함하고 있기 때문에 기존변환시설에 설치된 용해공정과 정제공정을 거쳐야 하며, Fig.1.1 은 기존 변환시설에 전처리 공정인 배소공정이 추가된 공정흐름도를 나타내고 있다.

## 다. 실험결과 및 고찰

### (1) Dirty uranium scrap 의 분류 및 특성

당 연구소의 핵연료 가공 공장에서 발생하는 우라늄 스크랩은 크게 3가지 유형으로 분류된다. 즉, 소결체 연마 공정중 생성되는 UO<sub>2</sub> sludge, 이산화 우라늄 분말의 압분공정과 소결체 연마공정중 발생하는 UO<sub>2</sub> pellet, 소결로 벽이나 공장내 여러 가공공정중 바닥이나 기계장치에 배출된 오염물이 진공 흡입기등에 의해 포집되어 발생하는 불순 우라늄 스크랩으로 분류되며 이에 대한 결과가 Table 1.1 에 나타나 있다.

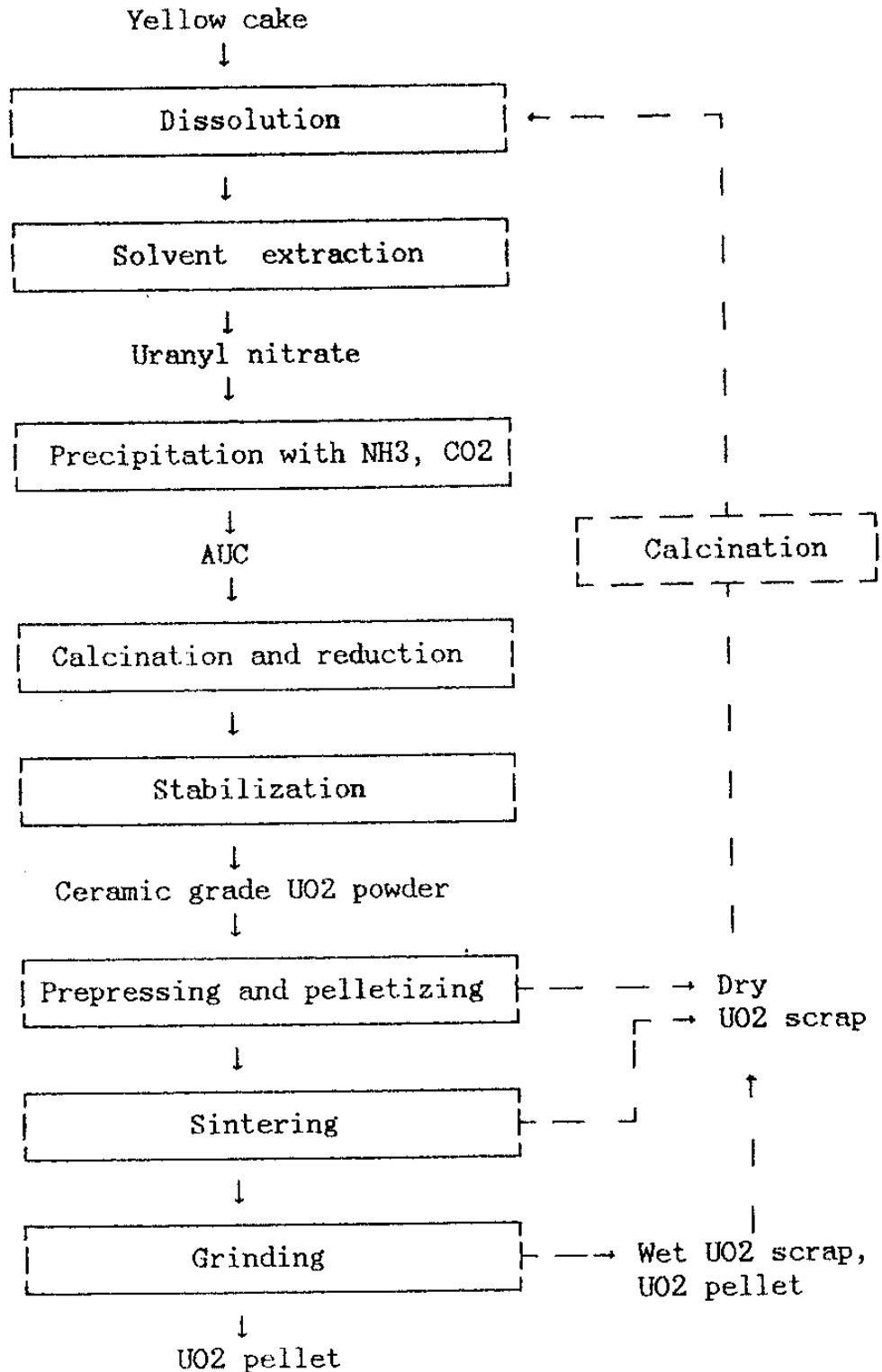


Fig. 1.1 Flow sheet for recovery of uranium from uranium scrap.

solid line: already established uranium conversion facility  
 dotted line: process to be installed for the recovery of uranium

Table 1.1 The present position of uranium scrap generated by fabrication plant.

Type of uranium scrap	The quantity generated
UO <sub>2</sub> sludge	24.7 kg/(ton of UO <sub>2</sub> ). (yr)
Sintered UO <sub>2</sub> pellet	29.32 kg/(ton of UO <sub>2</sub> ). (yr)
Collected by vacuum cleaner	1.58 kg/(ton of UO <sub>2</sub> ). (yr)
The others	0.4 kg/(ton of UO <sub>2</sub> ). (yr)

Table 1.2 Comparison of impurities in KAERI uranium scrap  
with nuclear grade UO<sub>2</sub> powder specified by ASTM.

Element	Concentration range of trace ( $\mu\text{g/g}$ of l)	
	KAERI	ASTM
U	85.12	-
F	4	-
MO	<50	5~50
Fe	100~500	10~300
Si	500~1000	10~200
Ca	100~500	1~50
Mg	<10	10~100
Cu	<50	1~10
Ni	<10	5~100
Cr	<50	10~100
Pb	<10	5~50
B	<50	0.5~5

특히 UO<sub>2</sub> sludge 에는 연마과정중 절삭유로서 "란도 22"와 냉각유로서 "싱크오일"이 섞이게 되고 연마기로부터 마모에 의하여 Al, Si, Zn, W, CO 등과 같은 불순물이 혼입된다. 이렇게 오염된 우라늄 스크랩을 용해하여 불순물들의 성분과 함량을 분석한 결과와 ASIM 에서 제시된 중수로형 핵연료용 UO<sub>2</sub> 분말의 합격기준과 비교하여 볼때 Fe, Si, Ca등이 기준치 이상으로 혼입되어 있었으며 이러한 결과가 Table 1.2 에 나타나있다.

또한 이들의 성분 분석결과 비표면적은 0.66 m<sup>2</sup> /g, O/U비는 2.13, 유기물질의 함량은 0.7% 이었으며 수분의 함량은 2.1% 이었다.

한편 깨어진 소결 UO<sub>2</sub> pellet 의 불순물 성분과 함량을 분석한 결과 UO<sub>2</sub> 분말의 국제 합격 기준의 기준치 범위내에 불순물 함유량이 존재하기 때문에 UO<sub>2</sub> pellet scrap 은 배소, 용해공정후 여과공정을 거치지 않고 정제공정을 실시하여도 되며, UO<sub>2</sub> pellet 의 O/U 비는 2.0 이었다.

소결로 벽이나 공장내 가공공장중 바닥이나 기계장치에서 배출되는 불순 우라늄 스크랩은 Fe, Si, dust 등이 다량 함유되어 있으며 소결로 벽에서 수집된 불순 우라늄 스크랩의 불순물 성분과 함량은 Fe 64%, Si 7.6%, Ni 3%, Cr 1.3% MO 0.2% 이었다.

## (2) Dirty uranium scrap 발생원별 배소특성

### (가) 시차 열분석 및 열중량 분석

Fig. 1.2과 Fig. 1.3는 UO<sub>2</sub> sludge 의 시차 열분석과 열중량 분석에 관한 결과를 나타내고 있다. Fig. 1.2 에 보여진바와 같이 DTA 곡선은 우라늄 스크랩이 공기중에서 가열되고 있을때 생성되는 중간

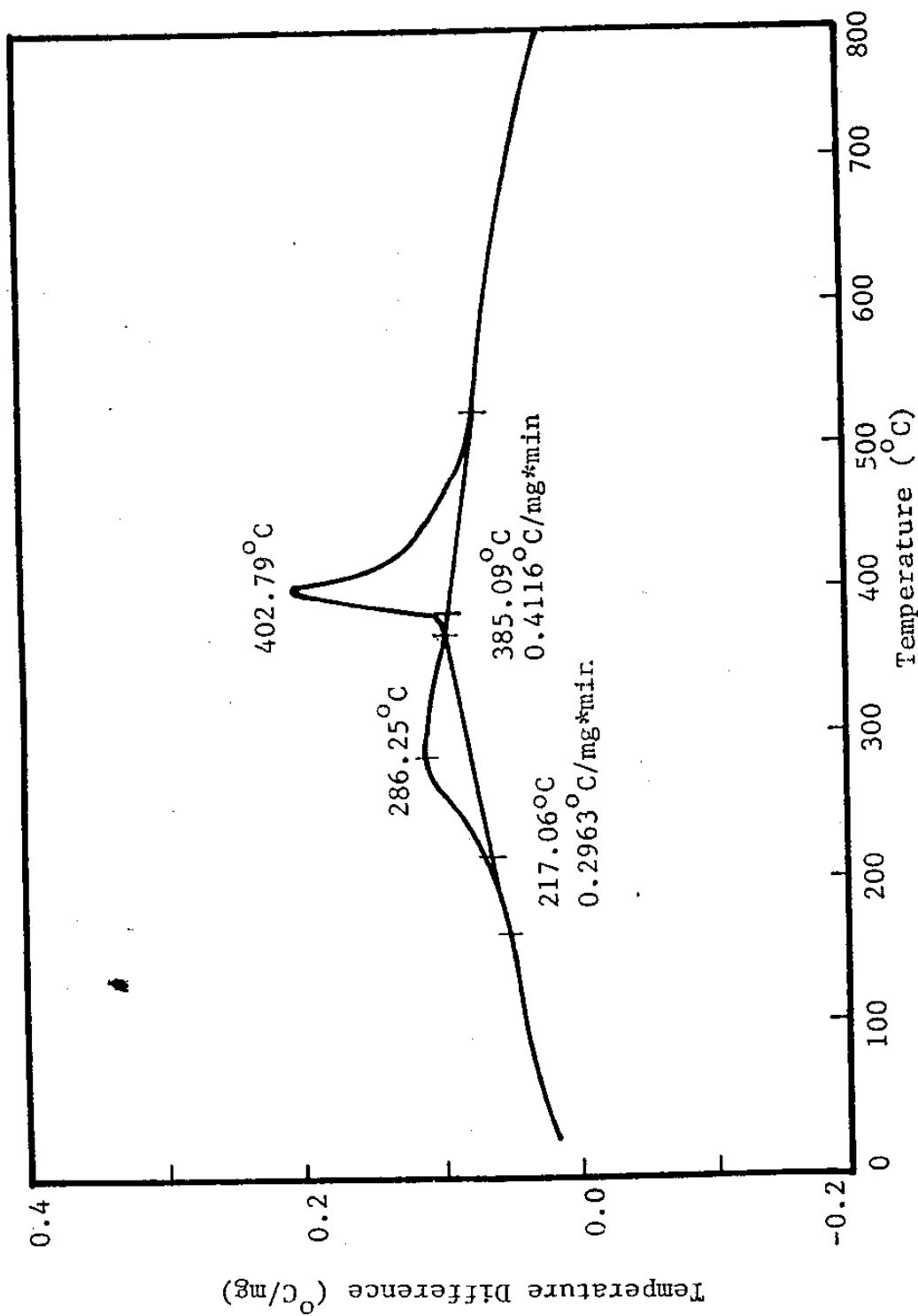


Fig. 1.2 Differential thermal analysis of KAERI UO<sub>2</sub> sludge.



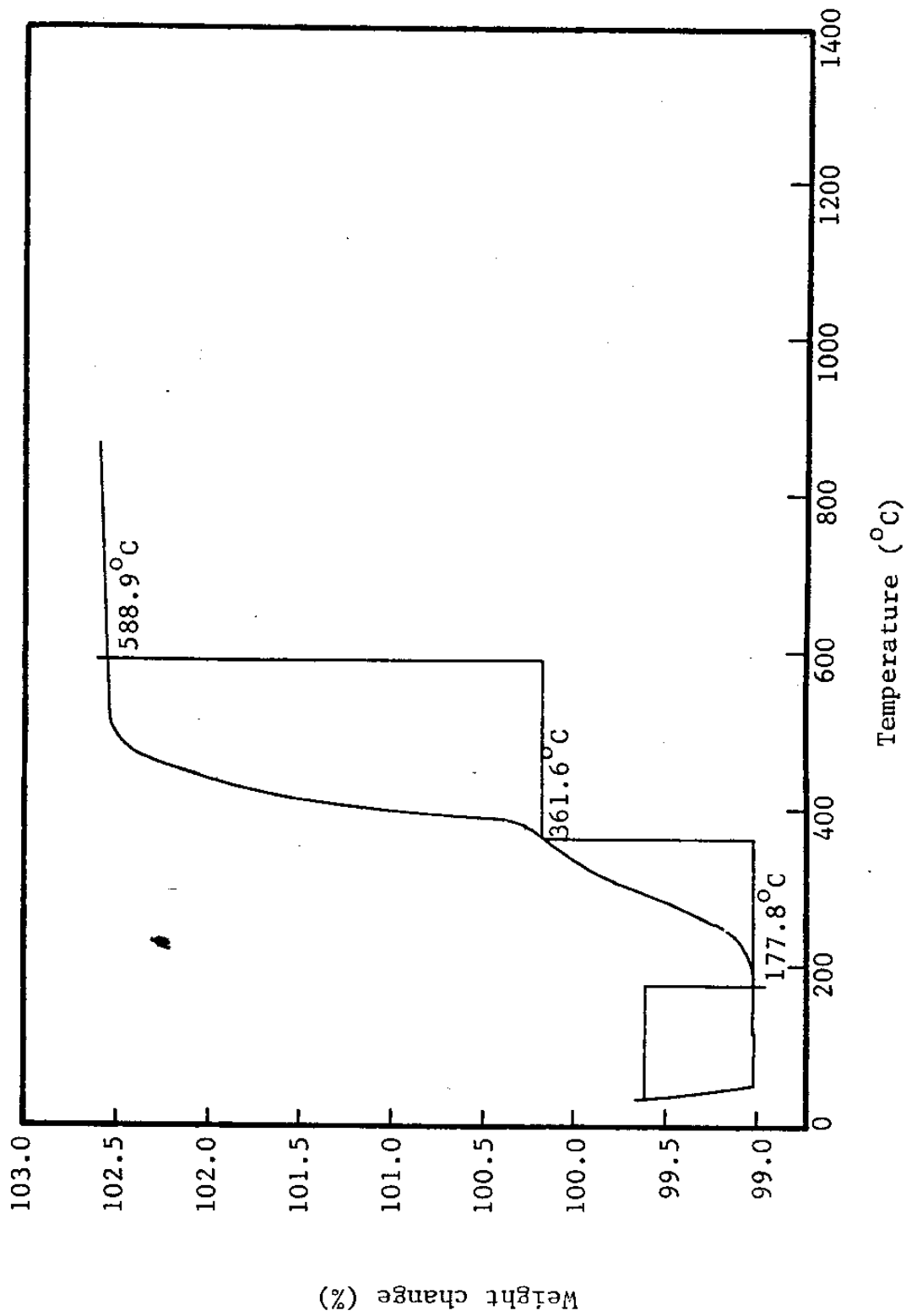


Fig. 1.3 Thermo-gravimetric analysis of KAERI UO<sub>2</sub> sludge.

우라늄 산화 생성물의 발열 피이크를 나타내고 있다. UO<sub>2</sub> sludge 가 공기중에서 정속으로 가열될때 UO<sub>2</sub> 와 U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> 사이의 여러 산화단계를 거치고 이와함께 이들은 최고의 산화속도에 도달하는 특성온도를 가진다. 즉, 217 °C 에서 형성되기 시작하여 286 °C 에서 최고의 산화속도에 도달하는 첫번째 피이크는 U<sub>4</sub>O<sub>9</sub> 으로의 변화를 의미하고 385 °C 에서 형성되기 시작하여 402 °C 에서 최고의 산화속도에 도달하는 두번째 피이크는 U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> 으로의 변화를 의미하고 있다. 이러한 피이크의 유형들은 시료의 결정 크기나 비표면적과 같은 여러 인자에 따라 각각 다른 형태를 보인다.

DTA 곡선의 사용과 더불어 Fig. 1.3은 시료의 정량 및 정성분석 수단으로서 사용되는 TGA 곡선이다. 그림에서 보여진바와 같은 TGA 곡선은 시료의 산화상태의 변화에 상응하는 무게변화를 나타냄으로서 시료의 조성과 산화상태에 관한 정보를 주고 있다. 즉, UO<sub>2</sub> sludge 는 첫번째 산화 단계인 UO<sub>2</sub> → UO<sub>2+x</sub> → U<sub>4</sub>O<sub>9</sub> 과 두번째 산화단계인 U<sub>4</sub>O<sub>9</sub> → U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>의 과정을 거치면서 산화가 진행됨을 알 수 있으며 배소 초기에 시료내에 포함되어있는 수분과 휘발성 물질이 제거됨에 따라 무게 감소가 신속하게 일어난다. 이후, 약 177 °C에서 입자표면의 산소흡착에 의한 산화반응이 일어나기 시작하고 약 360 °C 에서 중간 우라늄 산화생성물질 U<sub>4</sub>O<sub>9</sub> 이 형성된다. 이어서 산소 확산에 의한 산화반응이 진행되어 515 °C에서 U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> 으로의 산화가 완성된다. 또한 가열초기에 수분 및 휘발성 물질의 무게감소가 일어난후 산화반응에 의한 무게증가는 3.53 % 로서 이는 시료의 O/U 비가 2.07 임을 말해 주고 있다.

한편 UO<sub>2</sub> 산화반응은 시료의 비표면적에 따라 산화형태가 크게 달라진다. 즉, 비표면적이 1 m<sup>2</sup> /g 보다 크게되는 경우에는 준안정 상태의 여러 중간 우라늄 산화물이 형성되면서 U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> 으로의 산화가 이루어지나 비표면적이 0.05 m<sup>2</sup> /g 보다 작은 경우에는 어떤 중간 산화단계를 거치지 않고 UO<sub>2</sub> 가 U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> 으로 직접 산화가 진행된다.

Table 1.3은 UO<sub>2</sub> sludge 와 UO<sub>2</sub> powder 와의 산화반응 결과를 나타내고 있는데 여기에서 보면 비교적 비표면적이 작고 시료내에 유기물질 등 불순물이 혼입된 UO<sub>2</sub> sludge 의 산화속도는 UO<sub>2</sub> powder 의 산화속도에 비하여 크게 못 미치고 있다. 이러한 UO<sub>2</sub> 의 산화 속도나 산화 형태는 시료의 특성, 산소압, 가열방법 즉, 등온가열방법 혹은 정속가열방법등 여러인자에 따라 다르게 나타난다.

#### (나) 소결 UO<sub>2</sub> pellet

앞서 언급한 바와 같이 TGA 와 DTA 에서의 우라늄 스크랩 배소특성은 일정한 속도로 증가되는 가열온도에 따른 미량 우라늄 스크랩의 산화특성을 나타내고있는 반면에 본 연구에서는 실제 dirty uranium scrap 회수 공정시 유용한 자료를 제공하기 위하여 등온 가열에 의한 다량의 우라늄 스크랩의 배소특성을 조사하였기 때문에 각각의 배소특성의 결과가 다르게 나타났다.

Fig. 1.4은 300,400,500,600,700 °C 에서 UO<sub>2</sub> pellet 의 배소될때 U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> 으로 산화되면서 나타나는 무게증가와 배소시간과의 실험결과이다. 그림에서 나타난바와 같이 300 °C에서 산화에 의한 무게증가는 25시간이 경과된 후에도 0.2%에 불과하였다. 이러한 무게증가는 이전에 설명된 열중량 분석에서 나타난바와 같이 300 °C에서 우라늄 스크

Table 1.3 Results obtained with oxidation of KAERI UO<sub>2</sub> scrap.

material	Heating rate ( °C/min)	Atmosphere	Initial O/U ratio	Surface area (m <sup>2</sup> /g)	Start of oxid.		Oxid. rate (µg/min/mg UO <sub>2</sub> )	Final temp. ( °C)	O/U ratio	Start of oxid. ( °C)	Final temp. ( °C)	Oxid. rate (µg/min/mg UO <sub>2</sub> )	Oxid. rate of UO <sub>2</sub> → U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> (µg/min/mg UO <sub>2</sub> )
					Start of oxid. ( °C)	Final temp. ( °C)							
KAERI Wet-UO <sub>2</sub> Scrap	10	air	2.13	0.66	117.8	361.1	0.628	361.1	2.25	361.1	515	1.58	1.06
* Ceramic grade UO <sub>2</sub> powder	10	air	2.03	1.7	170	311	2.33	358	2.33	484	8.17	5.25	

\* Investigated by K.T. SCOTT

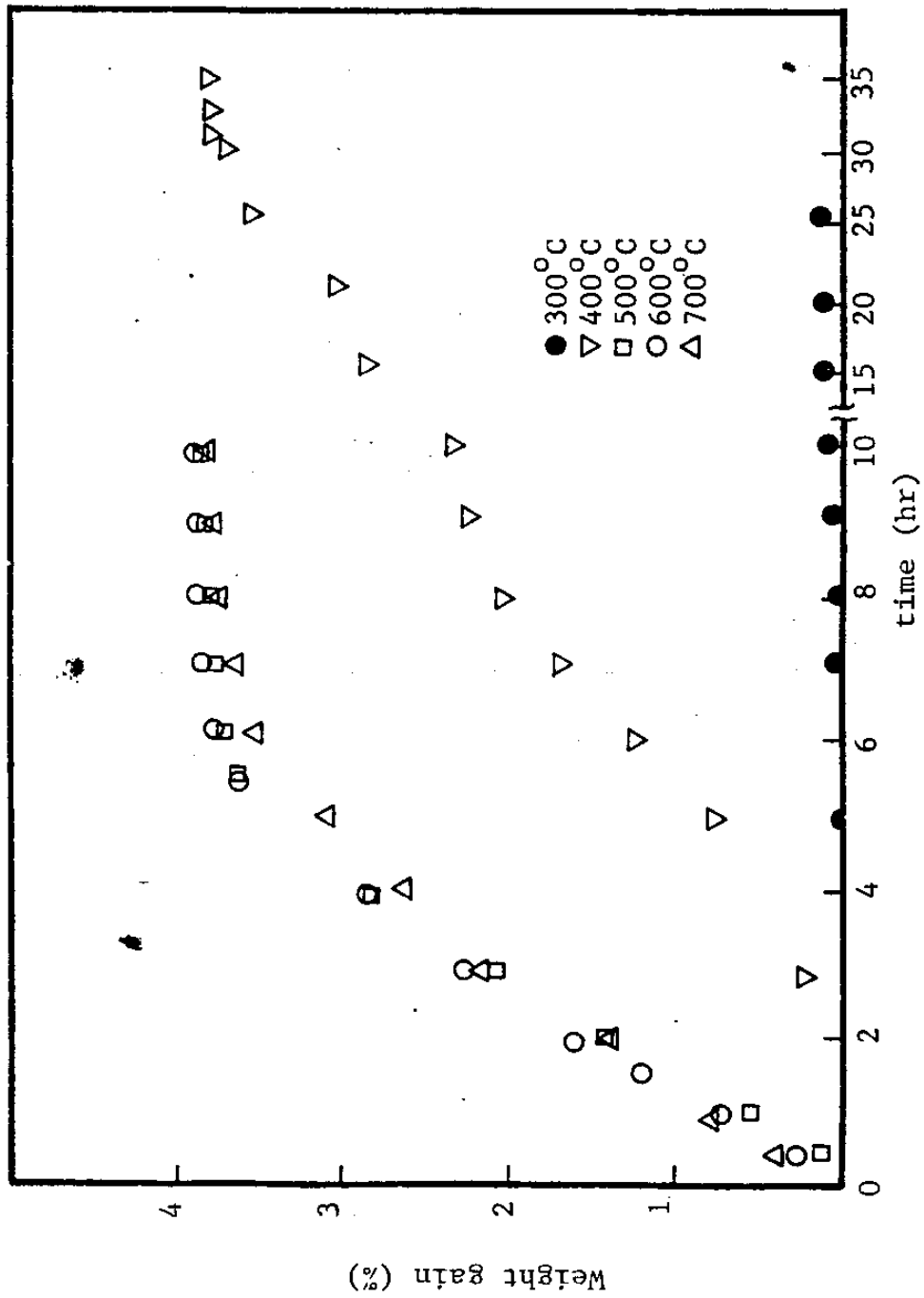


Fig. 1.4 Weight gain versus time for the calcination of sintered pellet from fabrication plant, as a function of calcination temperatures.

펠릿이 산화될때 증가되는 무게 0.67%와 비교하여 볼때 매우 작은 증가로서 배소되는 시료가 이온도에서의 이론치에 도달하기 위해서는 상당한 시간이 소요될 것으로 보이며 배소종결시 이온도에서 예견될 수 있는 O/U 비는 2.18 이다. 또한 이미 보고된 uranium-oxygen 계의 상태도 (Fig. 1.5)에 따르면 배소온도 300 °C에서 우라늄 산화물의 조성은  $UO_{2+x}$  와  $U_{4O_9-y}$ 로 이루어져 있음을 알 수 있어서 이온도에서  $U_{3O_8}$  으로의 산화는 사실상 어려울 것으로 생각된다. 그리고 500, 600 °C 에서는 7시간이 경과된후에 무게증가가 일정한 상태에 도달하였고 이때 무게 증가는 이론치인 3.95% 에 근사하게 접근 하였다. 그러나 비교적 배소온도가 높은 700 °C 에서는 배소초기에 다른 배소온도에서의 산화속도보다 빠른 반면에 9 시간이 경과된후 산화반응이 완결되었으며 이때 무게증가는 이론치보다 약간 작았다. 또한 400 °C 에서는 배소초기에 약간의 유도기간을 가진후 낮은 산화속도로 32 시간이 지나서야 비로소 분말화 완결되었다.

한편  $UO_2$  pellet 이 공정중에 산화될때 pellet 의 표면에 산소가 흡착되어 단분자층이 형성되고 이와동시에 흡착된 산소는  $UO_2$  격자를 통하여 산소가 확산되면서 흡착이 계속 일어난다. 충분한 산소가 흡착된뒤  $UO_2$  pellet 의 표면에는  $U_{4O_9}$  이나  $U_{3O_7}$  의 얇은 층이 형성된다. 이러한 얇은 층을 통하여 산소가 확산되면 crack 이 생기고 형성된 crack 사이에서  $U_{3O_8}$ 이 형성되어 성장하기 시작한다. 충분히 성장된  $U_{3O_8}$ 은 표면으로부터 깨어져 떨어져 나가면서 새로운 표면을 노출시키게 되며 계속된 산화반응에 의하여 pellet 는 완전히 분말화되고 분말은  $U_{3O_8}$  으로 변환된다. 이러한 일련의 과정이 Fig. 1.6와 Fig.

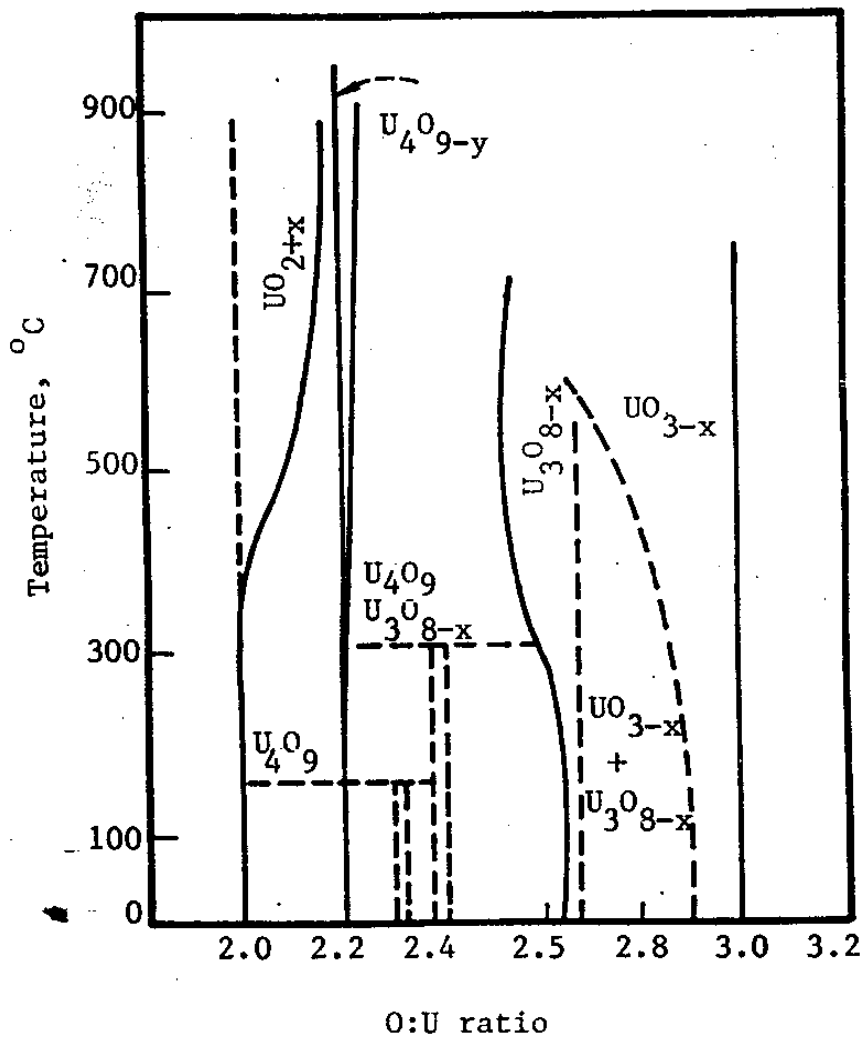
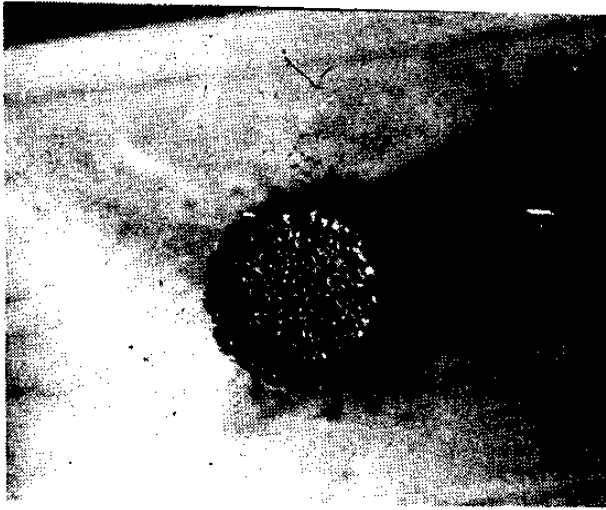


Fig. 1.5 Phase diagram of the system uranium-oxygen.



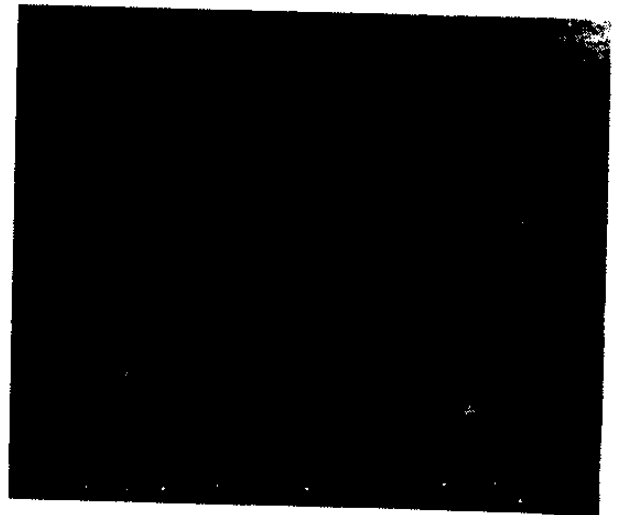
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. 1.6  $\text{UO}_2$  pellet fragments after heating at  $500^\circ\text{C}$

(a) after 5 min.      (b) after 10 min.

(c) after 20 min.    (d) after 40 min.



1.7에 나타나 있다. 그림에서 보여진 바와 같이 pellet 이 분말화되면서 차지하는 용적은 크게 증가되기 때문에 배소로 제작 및 시설 조업시 이를 감안해야 한다.

용적 증가는 같은 시료의 무게에서 배소온도에 따라 조금씩 차이가 나게되는데 시료의 무게가 700g 이었을때, 분말화가 완전히 이루어진 뒤 sus boat 내 시료의 길이는 700 °C 에서 54 mm, 600 °C에서 53mm, 500 °C에서 51 mm, 400 °C에서 45 mm 로서 산화반응속도가 빠른 고온에서는 가공 및 cavity 가 배소초기에 형성되어 저온에서보다 용적증가가 큰것으로 나타났으며 배소된 분말의 크기도 저온에서보다 고온에서 크게 나타났다.

Fig. 1.8 은 배소온도 500 °C에서 시료의 무게변화에 따라 UO<sub>2</sub> pellet 를 배소시킨 실험결과를 보여주고 있다. 그림에서 나타난바와 같이 시료의 무게가 700g 이었을때 배소되는데 필요한 시간이 7시간 인 반면에 시료의 무게가 900g 이었을때 배소시간은 10 시간이었고 이와함께 시료의 무게증가에 따라 배소후 시료의 용적도 증가한다.

즉, 시료의 무게가 700g 이었을때 배소후 시료의 길이는 53 mm, 시료의 무게가 900 g 이었을때는 배소후 시료의 길이는 62 mm 이었다.

#### (다) UO<sub>2</sub> sludge

Fig. 1.9 은 400,500,600 °C 에서 UO<sub>2</sub> sludge 가 U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> 으로 산화될 때 나타나는 무게증가와 배소시간과의 실험결과이다. 이때 시료의 양은 900g 으로서 sus boat 내에 24 mm 의 시료의 길이에 해당된다. 그림에서 보여진 바와같이 UO<sub>2</sub> sludge는 소결제 연마공정시 절삭유, 냉각유, 수분, 기타 불순물등이 다량혼입되어 있기 때문에 UO<sub>2</sub> pellet

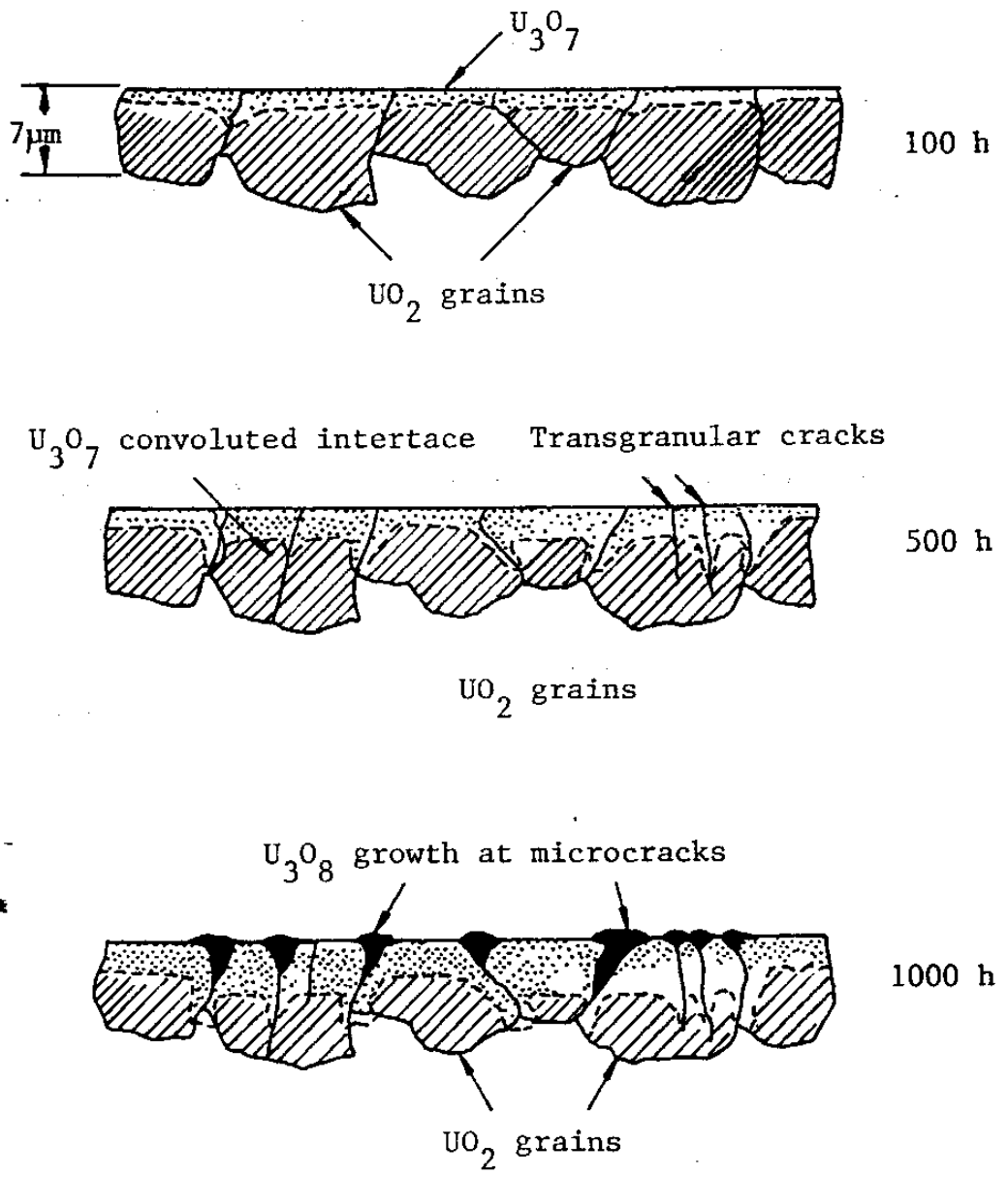


Fig. 1.7 Schematic showing growth of  $\text{U}_3\text{O}_7$  and  $\text{U}_3\text{O}_8$  on a  $\text{UO}_2$  pellet surface in air.

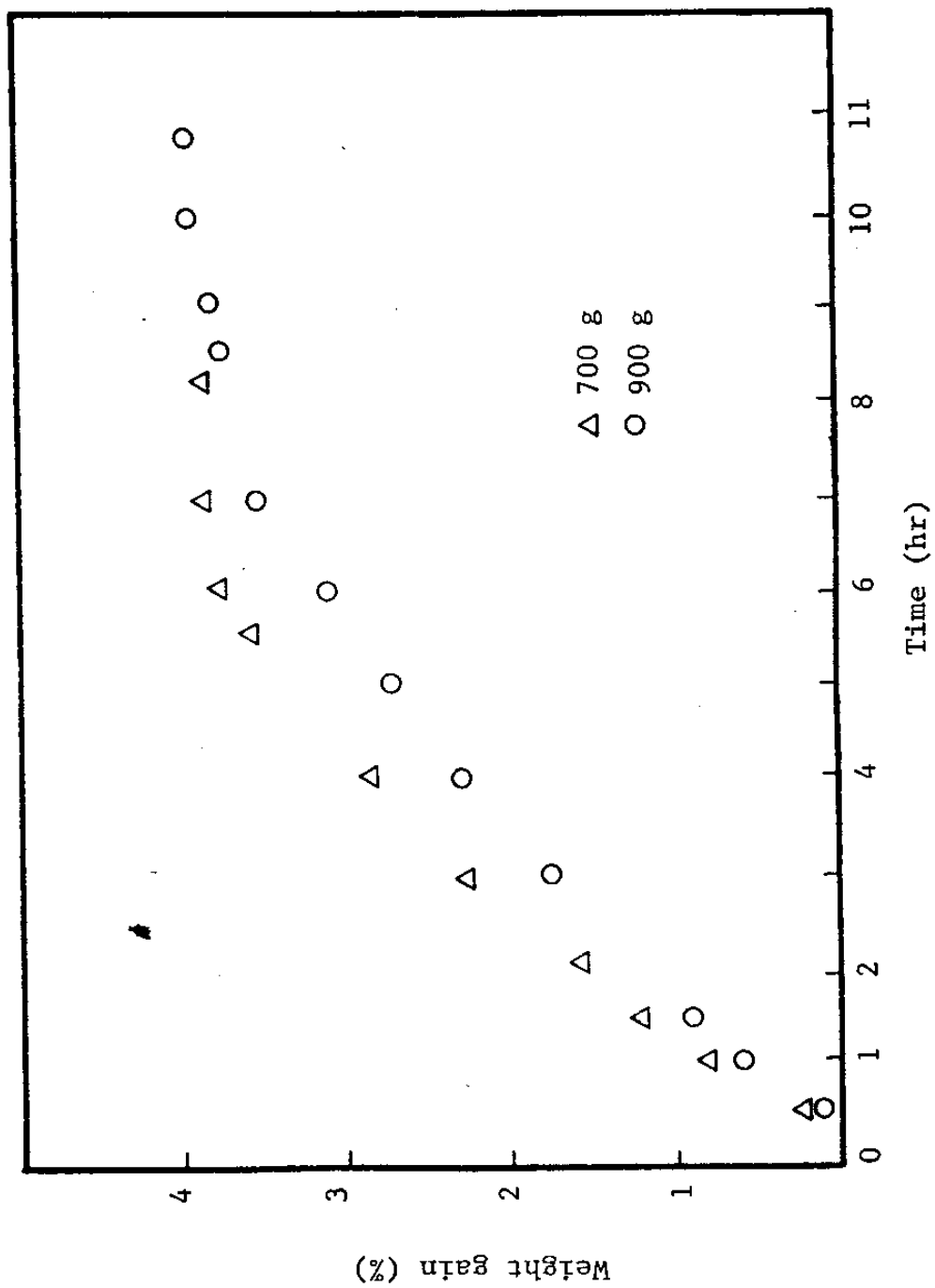


Fig. 1.8 Weight gain versus time curve for the calcination of sintered pellet with each weight of sample at 500°C.

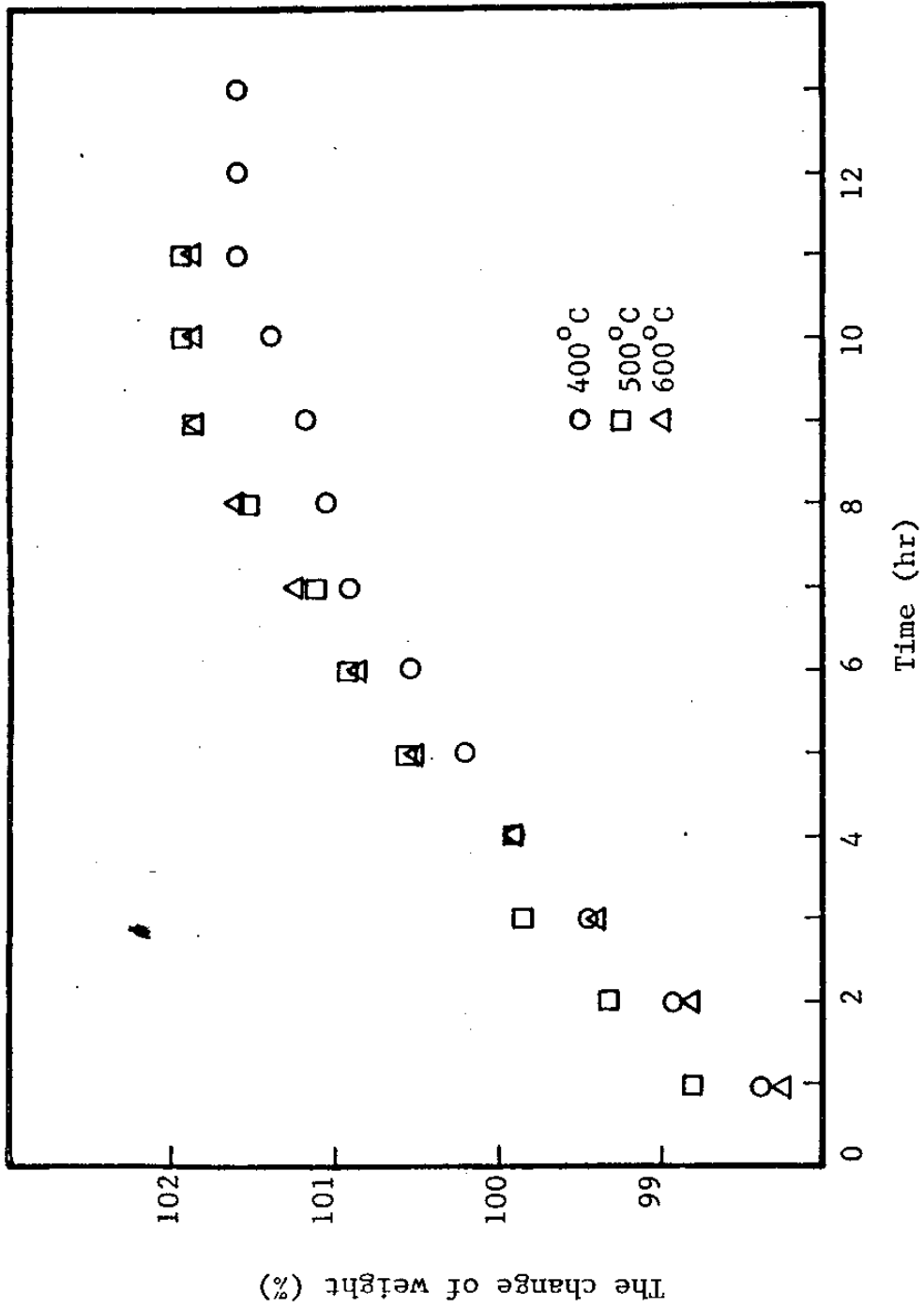


Fig. 1.9 Weight gain versus time for the calcination of  $UO_2$  sludge from fabrication plant, as a function of calcination temperatures.

과는 달리 반응 초기에 이들이 제거되면서 무게감소와 산화반응이 동시에 일어나고 있다. UO<sub>2</sub> sludge 의 배소특성은 불순물이 흡입된 시료의 불균일성 때문에 UO<sub>2</sub> pellet 과는 약간 다른 경향을 보였으며 400 °C 에서 배소후 시료의 무게 증가는 500 °C와 600 °C에서의 무게 증가에 못 미쳤다. 이때 배소후 400,500,600 °C 에서시료의 길이는 54 mm 로서 온도에 관계없이 용적 증가는 동일하였으나 시료내 잔존되어 있는 가연성 물질이 배소중에 제거되고 UO<sub>2</sub> pellet 이 배소후 나타나는 분말간의 기공과 cavity 가 작아짐에 따라 UO<sub>2</sub> pellet 의 용적변화 (배소후 시료 길이 62 mm)와 비교하여 볼때 UO<sub>2</sub> sludge 의 용적변화는 작았다.

한편 UO<sub>2</sub> sludge 가 배소될때 비표면적이 증가된 우라늄 산화물이 형성되고 이는 용해공정시 용해속도를 빠르게 한다. 400,500,600, 800 °C에서 배소후 시료의 비표면적을 측정한 결과 1.85, 1.75, 1.46, 1.35m<sup>2</sup> /g 으로서 배소온도가 증가함에 따라 비표면적이 감소하였으며 비교적 배소시간이 많이 소요되는 400 °C 에서 비표면적이 큰것으로 나타났다.

Fig. 1.10, 1.11, 1.12은 각 온도에서 sus boat 위에 덮개를 씌우지 않을 때와 덮개를 씌워서 산소의 유입을 부분적으로 제한하여 배소실험한 결과이다. 덮개를 씌우지 않을때 대략 9시간이며 분말화에도달하여는데 비하여 덮개를 씌워 sus boat 내 산소 분압이 낮을때는 약 25시간이 경과된 후 분말화가 완결되었다. 또한 그림에서 보는바와 같이 800 °C의 고온에서 배소시킬때는 열대류에 의한 시료의 비산으로 인하여 시료의 무게가 감소하는 현상이 나타났다.

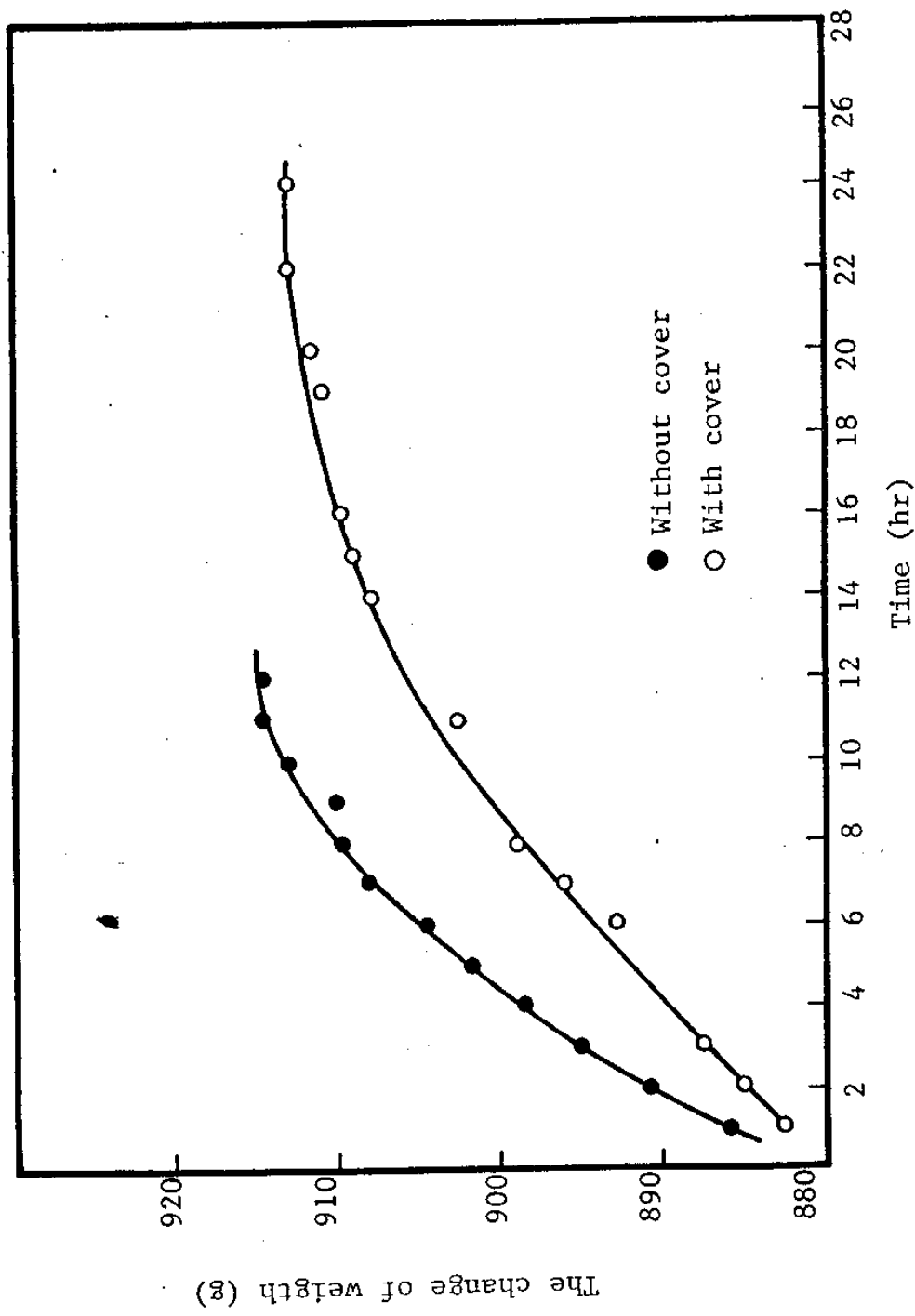


Fig. 1.10 Weight gain versus time curve for the calcination of KAERI

UO<sub>2</sub> sludge with and without cover at 400°C.

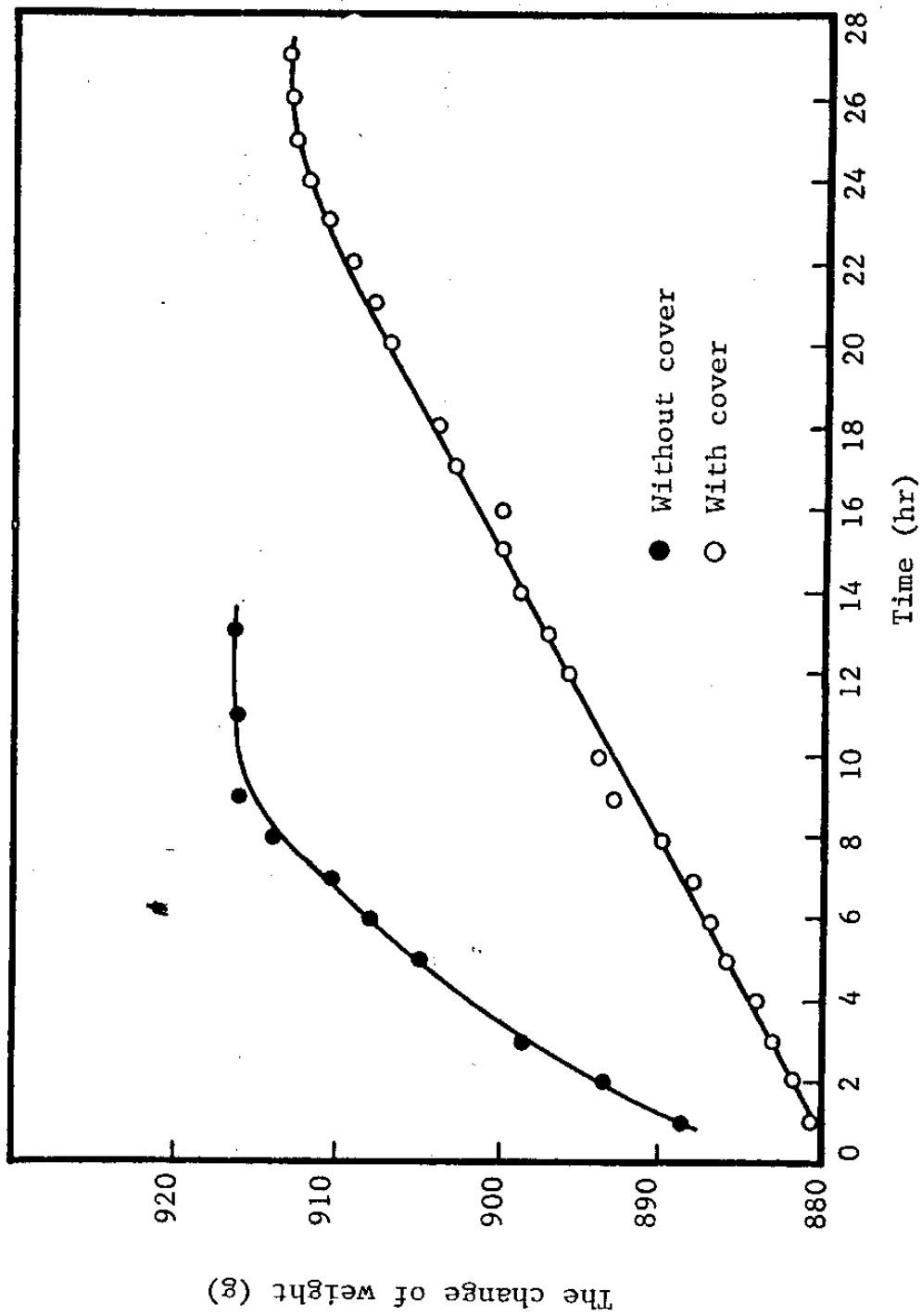


Fig. 1.11 Weight gain versus time curve for calcination of KAERI UO<sub>2</sub> sludge with and without cover at 500°C.

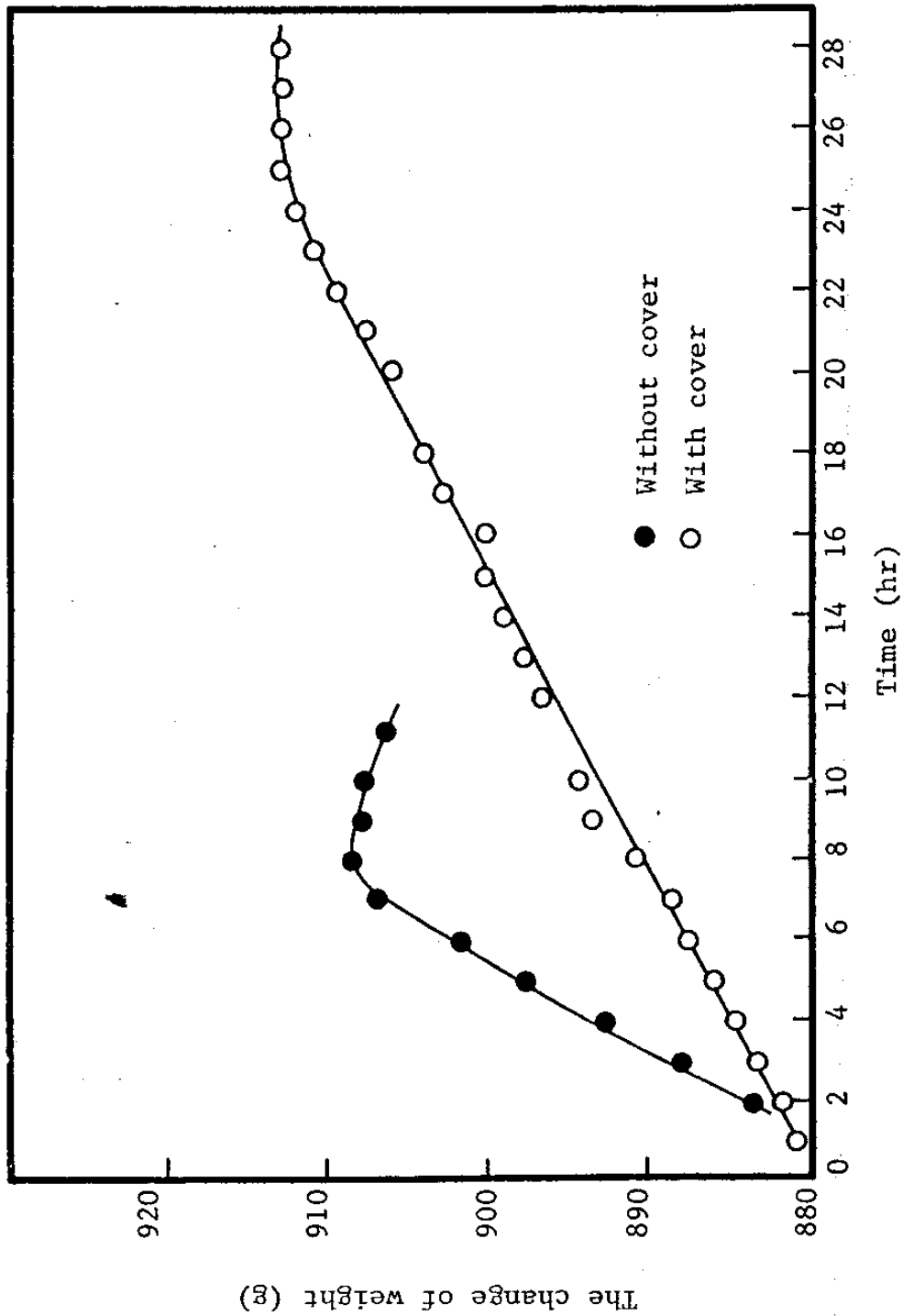


Fig. 1.12 Weight gain versus time curve for the calcination of KAERI UO<sub>2</sub> sludge with and without cover at 800°C.



이상과 같은 사실로 부터 로(furnace) 제작시 furnace 내의 산소 분압을 높이기 위한 공기유입장치가 필요하며 배소중 발생하는 off-gas 의 방출을 위한 이젝터 설치 및 이와 관련된 분말집진 장치로서 filter 의 설치가 요구된다. 또한 furnace 내에 tray 가 다단으로 설치된 경우 열선을 잘 설치하여 furnace 내의 온도가 균일하게 유지 되어야 한다.

UO<sub>2</sub> sludge 를 질산에 용해시키면 용액상부에는 부유물질이 떠있게 되는데 이런 물질은 대부분 가연성 유기물질로서 400 °C 이상에서 분해가 된다. 이를 확인하기 위하여 각 온도에서 배소시킨 시료의 질산에 용해시켜 정제 공정중 3상의 원인이 되는 유기물질의 잔존여부를 확인한 결과 모든 배소온도에서 유기물질은 제거되었다.

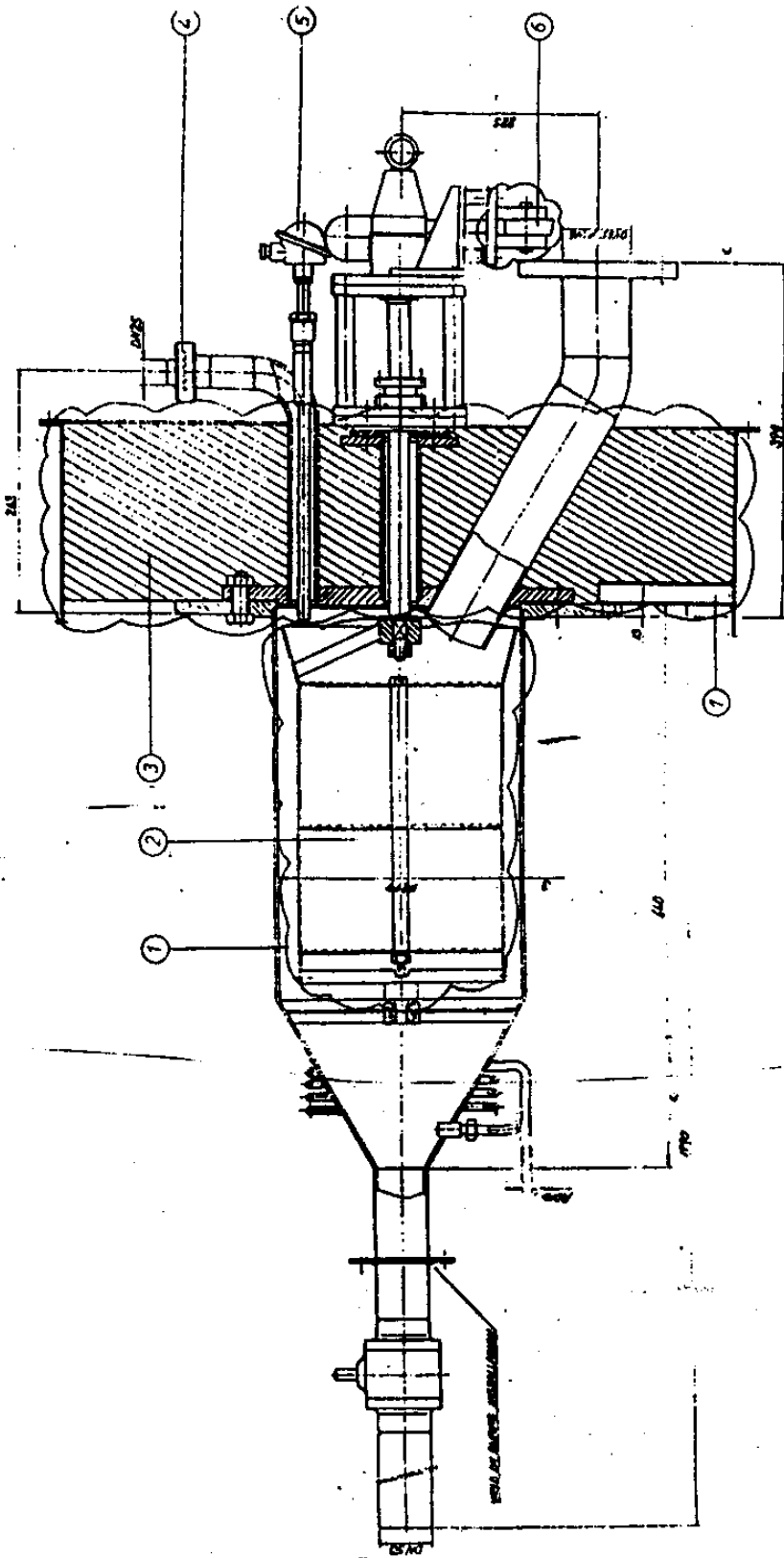
#### 라. 우라늄 스크랩 처리 장치

상기한 연구결과를 이용하여 우라늄 스크랩의 배소특성을 토대로 소결 UO<sub>2</sub> pellet 과 UO<sub>2</sub> sludge 를 처리할 배소로를 제작하였고 제작된 배소로의 최적 조업을 위하여 각 배소로에 대하여 시험가동이 실시 되어야 한다.

##### (1) 장치 설명

UO<sub>2</sub> pellet 이 공기중에서 배소될때 pellet 의 표면부터 산화되고 산화된 표면이 떨어져 나가면서 산화가 계속진행되기 때문에 효율적으로 우라늄 스크랩의 표면을 노출시키기 위한 기계적 장치와 산화속도를 증진시키기 위하여 공기유입장치가 필요하며 배소중 발생하는 off-gas 의 방출을 위한 이젝터의 설치가 요구된다.

이를 토대로 제작된 회분식 UO<sub>2</sub> pellet 배소로가 Fig. 1.13에 나타나 있다. 그림에서 보여진바와 같이 배소로는 크게 hopper, UO<sub>2</sub> pellet vibrator, double acting cylinder, basket, ventilation pipe, on-off valve, thermocouple, air feeding line 및 jacket, oxidation tank controller, weighing scale 등으로 구성되어 있으며 배소로내 tank 의 크기는 직경이 약 300 mm, 높이가 약 400mm 이다. 내부 basket (Fig. 1.14)는 직경과 높이가 약 260mm로서 개공이 3mm, 0.5mm, 0.3mm 인 3 단의 wire mesh 가 설치되어 있으며 basket 는 shaft 에 지지되어 double acting cylinder 의 왕복 운동에 의하여 상하로 진동한다. 또한 Double acting cylinder (Fig. 1.15)는 공기 에 의하여 왕복운동을 하게되며 이 왕복운동은 회전지지대에 고정되어 있는 shaft 에 전달되어 내부 basket 를 상하로 동작되게 한다. 배소로 상부에는 이젝터 및 UO<sub>2</sub> pellet 유입부가 설치되어 있다. (Fig. 1.16) 이젝터에는 배소로 하부에서 공급되는 공기가 배출되면서 이와함께 비산되는 분말의 차단을 위한 fine filter 와 온도 감지를 위한 thermocouple 이 설치되어 있으며 UO pellet 의 유입구에는 hopper 및 vibrating feeder 와 일정시간 간격으로 pellet 이 배소로 내부로 주입될 수 있도록 on-off valve 가 설치되어 있다. 그리고 basket 바로 아래에는 효율적인 배소공정을 위하여 공기 공급 장치가 설치되어 있으며 공기 공급로는 jacket으로 되어 있어서 basket 으로 주입되기전에 미리 가열된다 (Fig. 1.17). 배소된 우라늄 산화물은 배소로 하부에 설치되어 있는 ball valve 로 수동 조작되어 드럼에 주입된후 weighing scale 에 의하여 계량된다. 그리고 이밖의 구성물

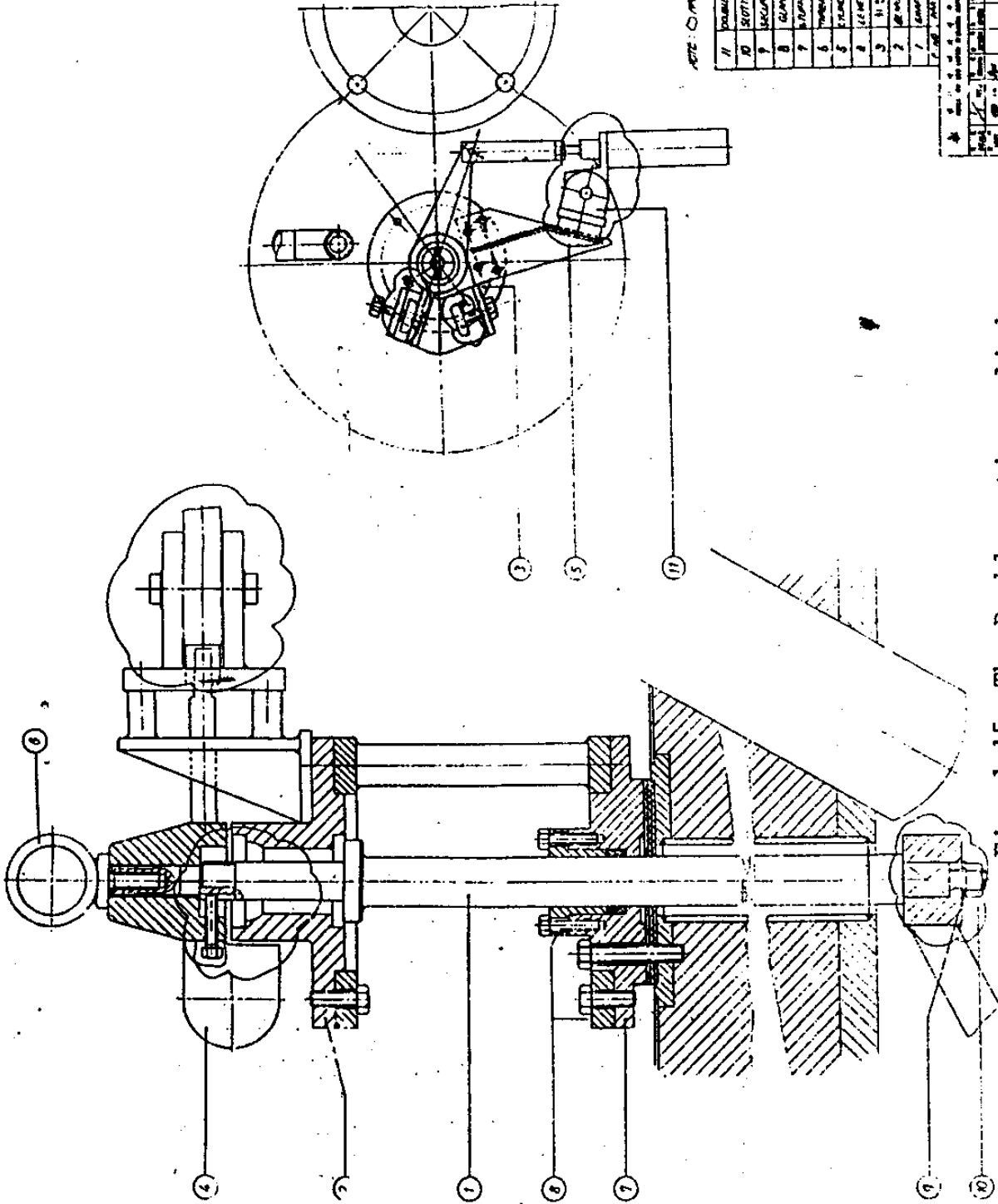


NOTE: DRAWING IS WORKING  
 DATE: 10/15/58

SECRET & NOT TO BE RELEASED

7	2	1/4	US 3AL	2	SPRINGS
4	1	1/2	US 3AL	1	
5	1	1/2	US 3AL	1	
6	1	1/2	US 3AL	1	
3	1	1/2	US 3AL	1	
2	1	1/2	US 3AL	1	
1	1	1/2	US 3AL	1	
P. NO. 10072					
ASSEMBLY DRAWING					
PART NO. 10072					
DATE: 10/15/58					
DRAWN BY: [Name]					
CHECKED BY: [Name]					
APPROVED BY: [Name]					
SCALE: 1/1					

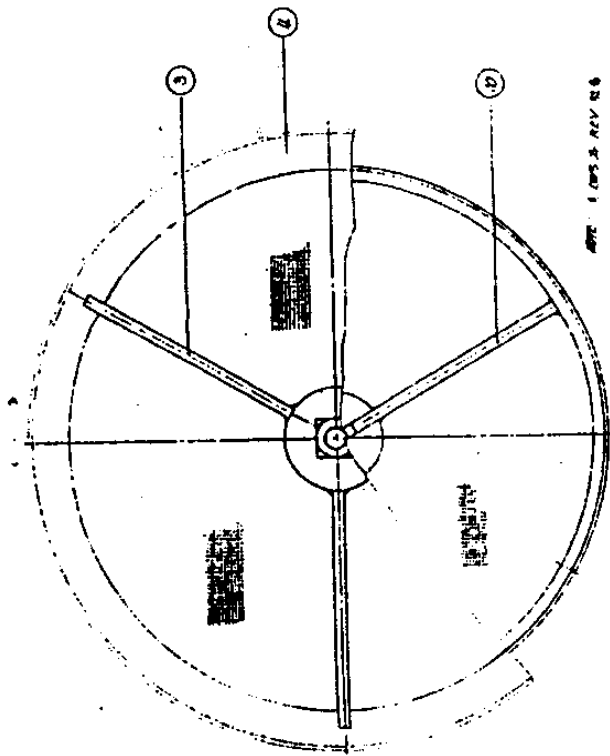
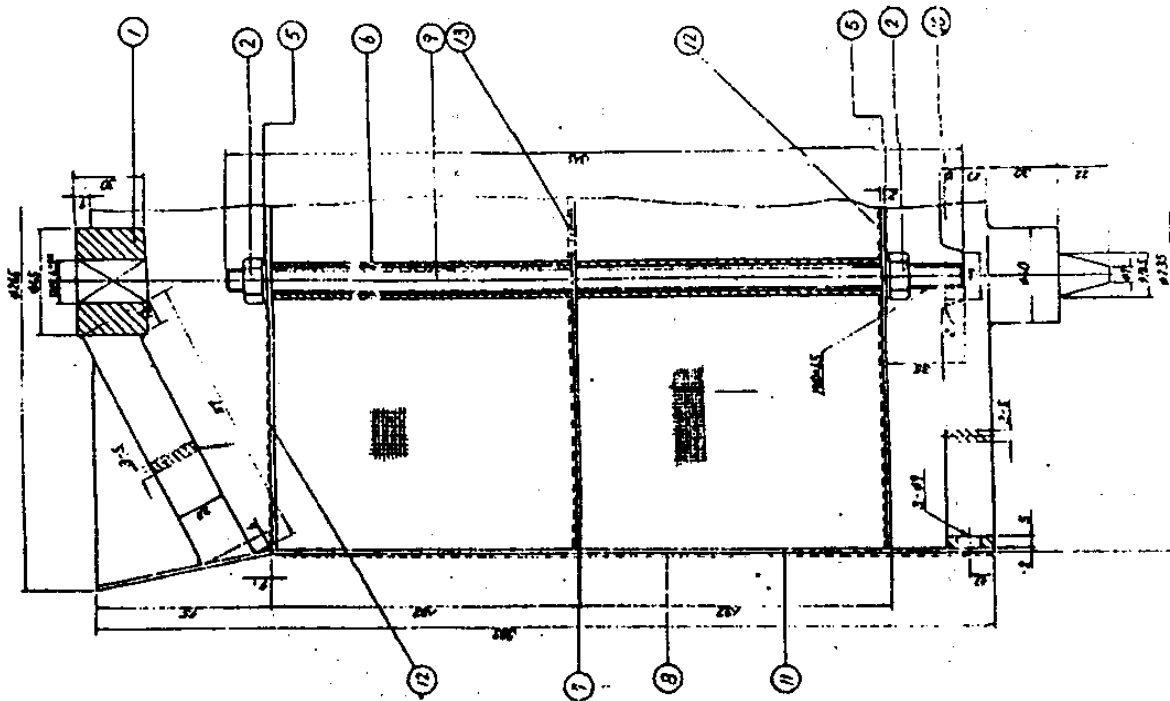
Fig. 1.13 The general skeleton of oxidation tank.



NOTE: DIMENSIONS ARE IN INCHES

11	DOUBLE ACTING CYLINDER	STD	1
10	PISTON ROD	STD	1
9	CONNECTING ROD	STD	1
8	CRANK	3/8 S	1
7	CROSSHEAD	3/8 S	1
6	PISTON RINGS	STD	1
5	PISTON	STD	1
4	PISTON RINGS	STD	1
3	PISTON RINGS	STD	1
2	PISTON RINGS	STD	1
1	PISTON RINGS	STD	1

Fig. 1.15 The Double acting cylinder system.



APP. 1.14.13 REV. 12.6

QTY	DESCRIPTION	UNIT	QTY	DESCRIPTION	UNIT	QTY
12	WIRE MESH	SUS304	2	WIRE MESH	STAINLESS	1
11	WIRE MESH	SUS304	1	WIRE MESH	STAINLESS	1
10	WIRE MESH	SUS304	3	WIRE MESH	STAINLESS	3
9	WIRE MESH	SUS304	1	WIRE MESH	STAINLESS	1
8	WIRE MESH	SUS304	1	WIRE MESH	STAINLESS	1
7	WIRE MESH	SUS304	3	WIRE MESH	STAINLESS	3
6	WIRE MESH	SUS304	2	WIRE MESH	STAINLESS	2
5	SPRING PIN	STD	2	SPRING PIN	STD	2
4	WIRE	SUS304	4	WIRE	SUS304	4
3	WIRE	SUS304	3	WIRE	SUS304	3
2	WIRE	STD	2	WIRE	STD	2
1	WIRE	SUS304	1	WIRE	SUS304	1

QTY	DESCRIPTION	UNIT	QTY	DESCRIPTION	UNIT	QTY
1	WIRE MESH	SUS304	1	WIRE MESH	STAINLESS	1
1	WIRE MESH	SUS304	1	WIRE MESH	STAINLESS	1
1	WIRE MESH	SUS304	1	WIRE MESH	STAINLESS	1
1	WIRE MESH	SUS304	1	WIRE MESH	STAINLESS	1
1	WIRE MESH	SUS304	1	WIRE MESH	STAINLESS	1
1	WIRE MESH	SUS304	1	WIRE MESH	STAINLESS	1
1	WIRE MESH	SUS304	1	WIRE MESH	STAINLESS	1
1	WIRE MESH	SUS304	1	WIRE MESH	STAINLESS	1
1	WIRE MESH	SUS304	1	WIRE MESH	STAINLESS	1
1	WIRE MESH	SUS304	1	WIRE MESH	STAINLESS	1

Fig. 1.14 The sieve basket system.

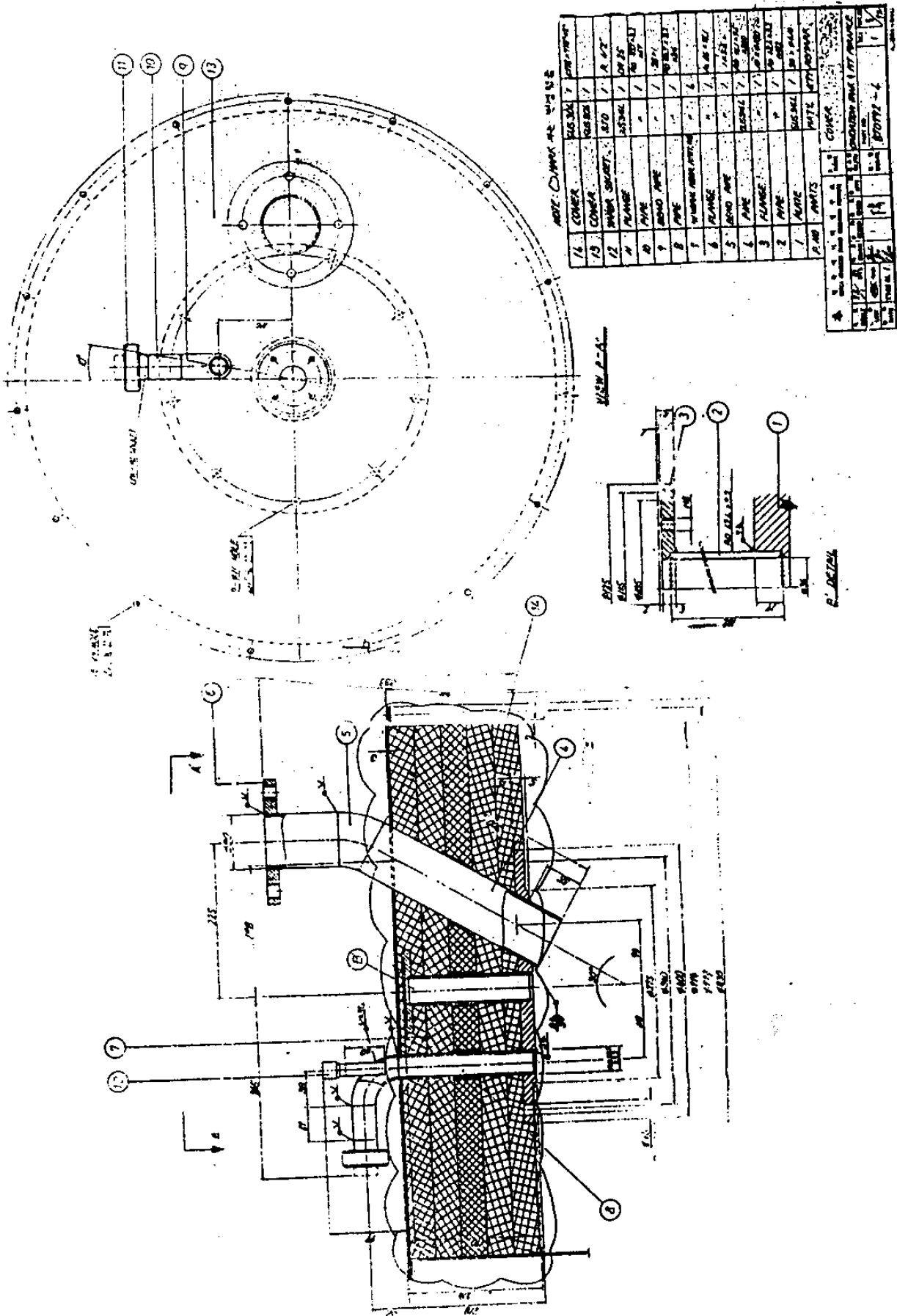


Fig. 1.16 The Cover system of oxidation tank.

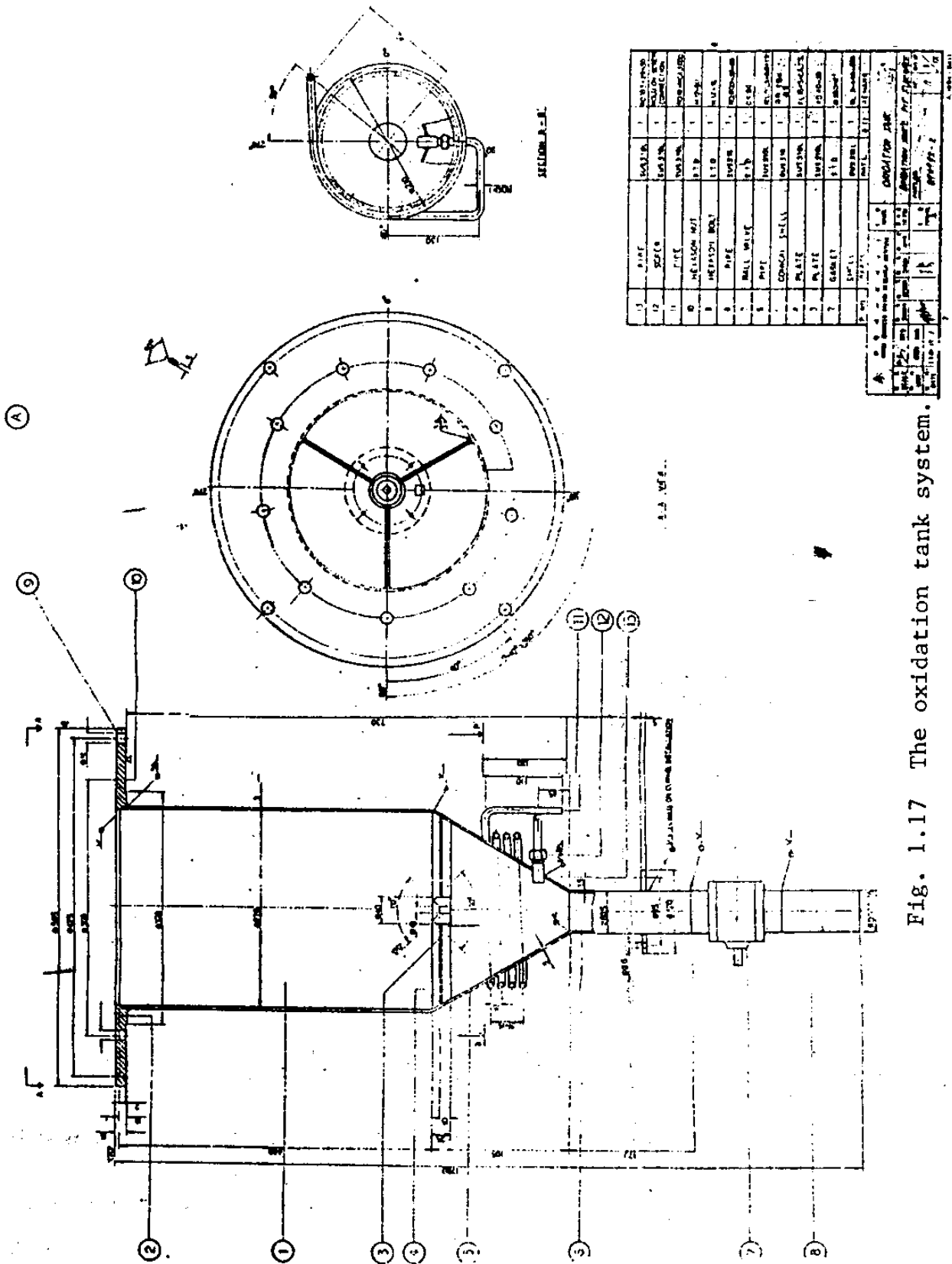


Fig. 1.17 The oxidation tank system.

에 대한 상세도가 Fig. 1.18, 1.19, 1.20, 1.21, 1.22, 1.23, 1.24에 나타나 있다. 또한 배소로를 작동하기 위한 tank controller 가 Fig. 1.25에, 그리고 O.T.C. 제어반 부품 배치도가 Fig. 1.26에 나타나 있으며 control panel에 대한 접속 방법과 접속회로가, Fig. 1.27과 Fig. 1.28에 각각 설명되어 있다.

한편 UO<sub>2</sub> sludge 를 처리할 배소로는 회분식 muffle furnace 형태로서 batch 당 100 kg 의 UO<sub>2</sub> sludge 를 처리할 수 있으며 개략도는 Fig. 1.29 와 같다. 그림에서 보여진바와 같이 배소로는 heating system, door system, control system, driving system, tray assembly 및 ventilation system 등으로 구성되어 있으며 배소로의 내부크기는 500 x 600 x 1000mm 이고 총괄크기는 1440 x 2300 x 2500 이다. 열원은 전기저항에 의하여 공급되며 열용량은 45 KW 이다. Tray assembly 는 400 x 500 x 150 mm 크기의 직사각형 tray 가 5단으로 집합되어 있다. Door system은 weighing balance, tight handle 로 구성되어 있으며 door 는 배소로 후면에 설치되어 있는 weighing balance 의 수동 작동에 의하여 상하로 이동하면서 개폐되고 tight handle 에 의하여 단단히 닫아진다. 또한 driving system 은 tray assembly 가 배소로 내부로 이송될 수 있도록 roller conveyer 및 RS chain 으로 구성되어 있으며 배소로 상부에 설치된 ventilator 에는 배소중 발생하는 개스와 함께 누출되는 분말을 잡기위한 여과장치가 있다. 그리고 control system은 panel, thermocouple 및 temperature controller 등으로 구성되어 있다. 이렇게 하여 제작된 배소로는 습기 및 도전성 분진이 없는 깨끗하고 평탄한곳에 설치되어야 한다.



① ▽ (▽, ▽, ▽, ▽)

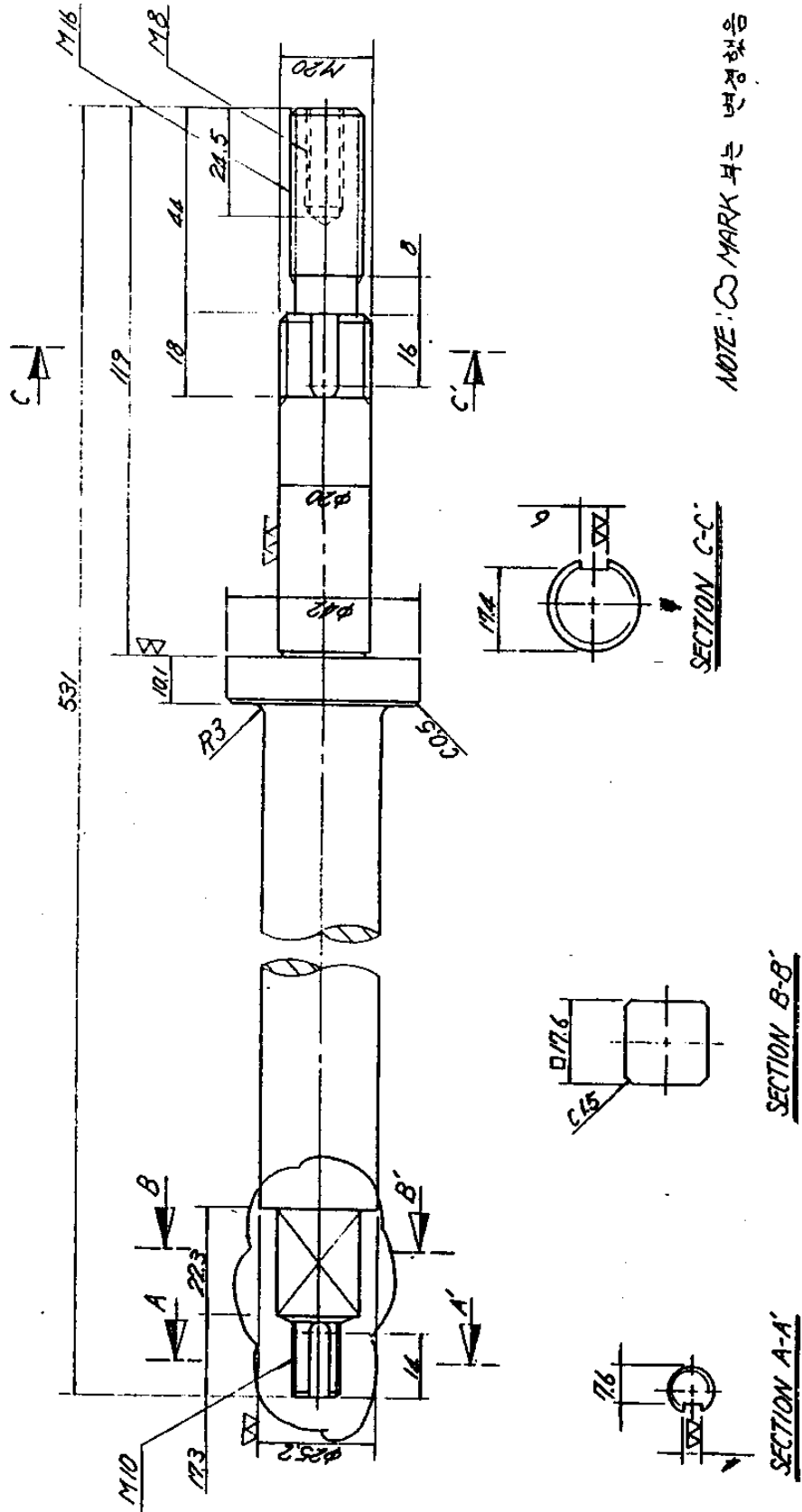
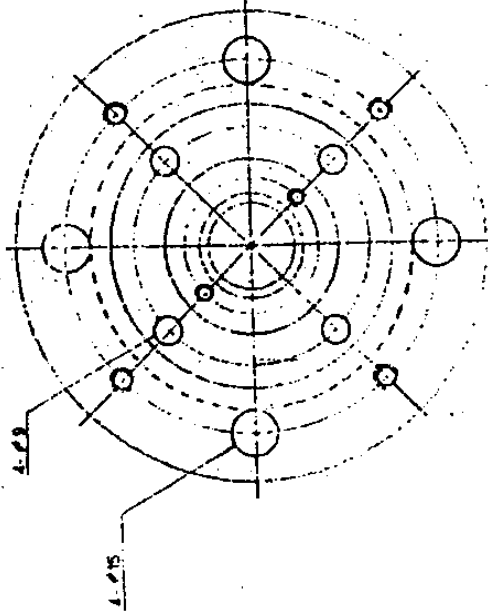
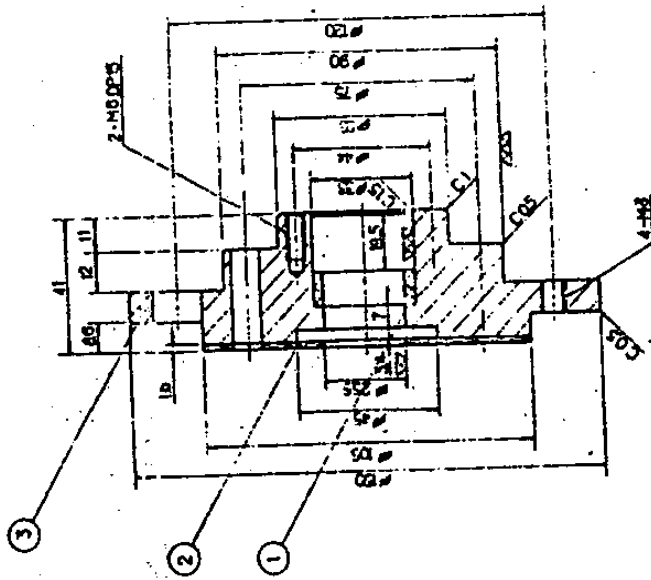
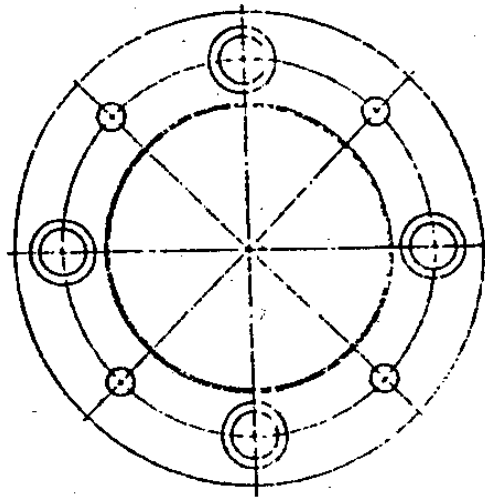
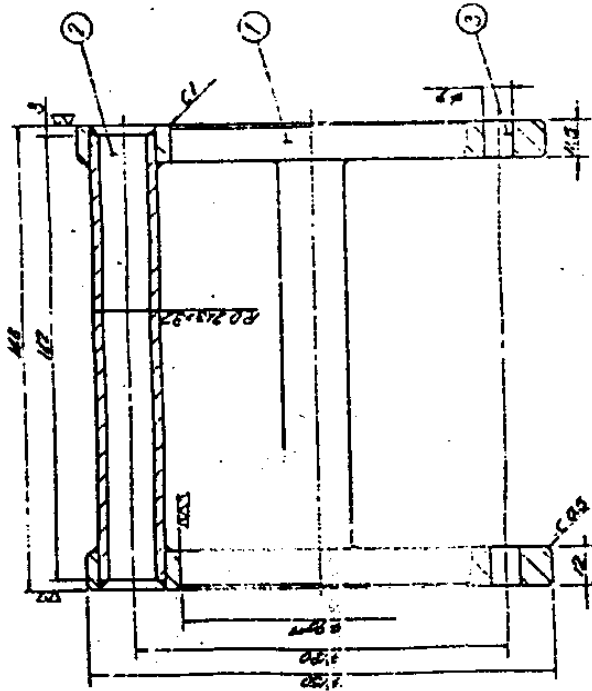


Fig. 1.18 The shaft system in oxidation tank.



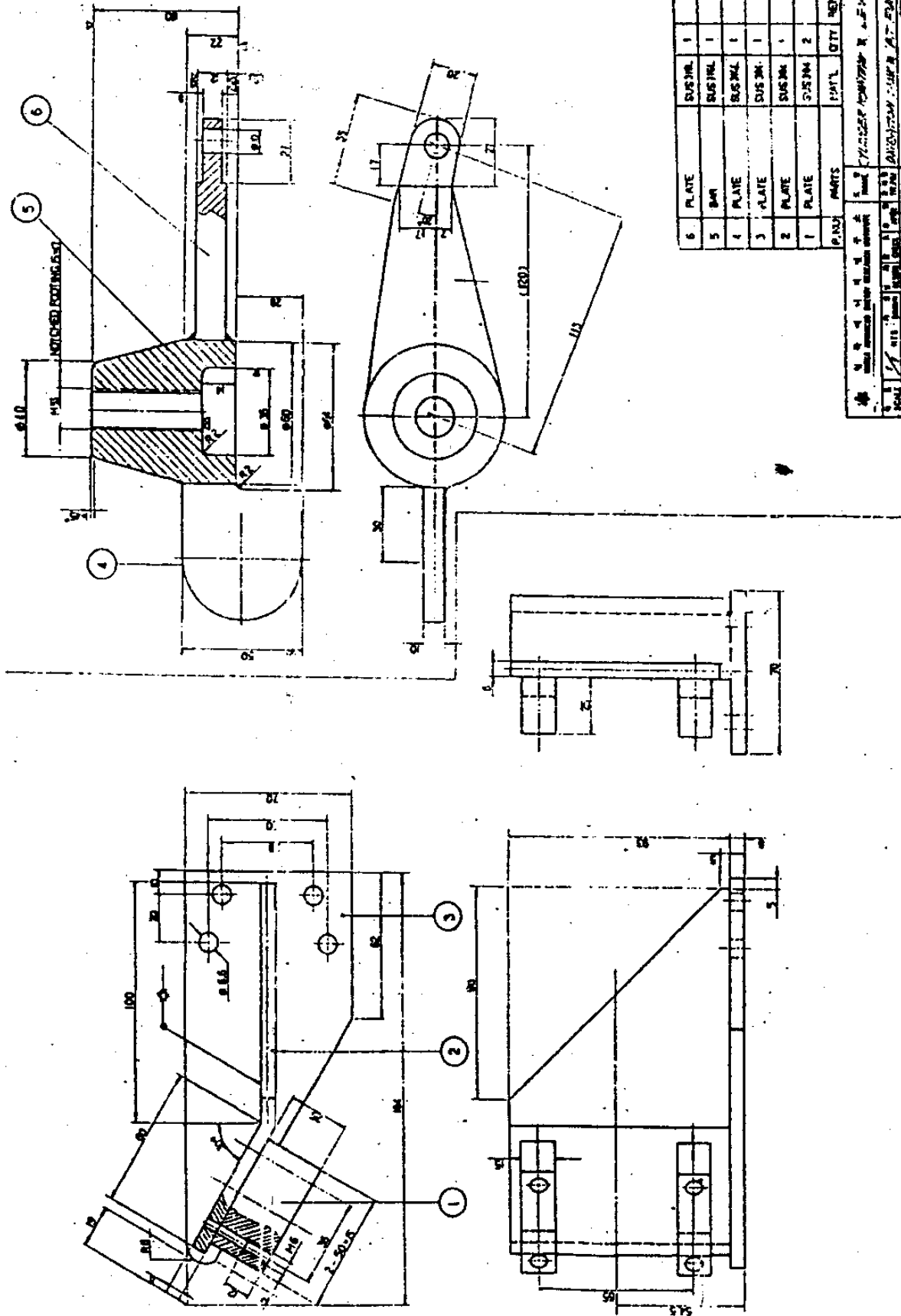
QTY	UNIT	DESCRIPTION	QTY	UNIT	DESCRIPTION
3	HOUSING	SUS304	1		
2	CERAMIC INNER JOG	STD	1		
1	STUFFING BOX PACKING	STD	1		
	PARTS			INTL DIT	ACRMO
STUFFING BOX HOUSING					
QUANTITY PART & FIT TOLERANCE PART NO. 370182-6 DATE 1965 07 1					

Fig. 1.19 The stuffing box housing system.



3	CYLINDER SET	STD	4
2	ROD	309321	4
1	PLATE	518321	MIN-23
P. NO	PARTS	MAT'L	QTY
1. 2. 3. 4. 5. 6. 7. 8. 9. 10. 11. 12. 13. 14. 15. 16. 17. 18. 19. 20. 21. 22. 23. 24. 25. 26. 27. 28. 29. 30. 31. 32. 33. 34. 35. 36. 37. 38. 39. 40. 41. 42. 43. 44. 45. 46. 47. 48. 49. 50. 51. 52. 53. 54. 55. 56. 57. 58. 59. 60. 61. 62. 63. 64. 65. 66. 67. 68. 69. 70. 71. 72. 73. 74. 75. 76. 77. 78. 79. 80. 81. 82. 83. 84. 85. 86. 87. 88. 89. 90. 91. 92. 93. 94. 95. 96. 97. 98. 99. 100.			
1. 2. 3. 4. 5. 6. 7. 8. 9. 10. 11. 12. 13. 14. 15. 16. 17. 18. 19. 20. 21. 22. 23. 24. 25. 26. 27. 28. 29. 30. 31. 32. 33. 34. 35. 36. 37. 38. 39. 40. 41. 42. 43. 44. 45. 46. 47. 48. 49. 50. 51. 52. 53. 54. 55. 56. 57. 58. 59. 60. 61. 62. 63. 64. 65. 66. 67. 68. 69. 70. 71. 72. 73. 74. 75. 76. 77. 78. 79. 80. 81. 82. 83. 84. 85. 86. 87. 88. 89. 90. 91. 92. 93. 94. 95. 96. 97. 98. 99. 100.			
1. 2. 3. 4. 5. 6. 7. 8. 9. 10. 11. 12. 13. 14. 15. 16. 17. 18. 19. 20. 21. 22. 23. 24. 25. 26. 27. 28. 29. 30. 31. 32. 33. 34. 35. 36. 37. 38. 39. 40. 41. 42. 43. 44. 45. 46. 47. 48. 49. 50. 51. 52. 53. 54. 55. 56. 57. 58. 59. 60. 61. 62. 63. 64. 65. 66. 67. 68. 69. 70. 71. 72. 73. 74. 75. 76. 77. 78. 79. 80. 81. 82. 83. 84. 85. 86. 87. 88. 89. 90. 91. 92. 93. 94. 95. 96. 97. 98. 99. 100.			
1. 2. 3. 4. 5. 6. 7. 8. 9. 10. 11. 12. 13. 14. 15. 16. 17. 18. 19. 20. 21. 22. 23. 24. 25. 26. 27. 28. 29. 30. 31. 32. 33. 34. 35. 36. 37. 38. 39. 40. 41. 42. 43. 44. 45. 46. 47. 48. 49. 50. 51. 52. 53. 54. 55. 56. 57. 58. 59. 60. 61. 62. 63. 64. 65. 66. 67. 68. 69. 70. 71. 72. 73. 74. 75. 76. 77. 78. 79. 80. 81. 82. 83. 84. 85. 86. 87. 88. 89. 90. 91. 92. 93. 94. 95. 96. 97. 98. 99. 100.			
1. 2. 3. 4. 5. 6. 7. 8. 9. 10. 11. 12. 13. 14. 15. 16. 17. 18. 19. 20. 21. 22. 23. 24. 25. 26. 27. 28. 29. 30. 31. 32. 33. 34. 35. 36. 37. 38. 39. 40. 41. 42. 43. 44. 45. 46. 47. 48. 49. 50. 51. 52. 53. 54. 55. 56. 57. 58. 59. 60. 61. 62. 63. 64. 65. 66. 67. 68. 69. 70. 71. 72. 73. 74. 75. 76. 77. 78. 79. 80. 81. 82. 83. 84. 85. 86. 87. 88. 89. 90. 91. 92. 93. 94. 95. 96. 97. 98. 99. 100.			
1. 2. 3. 4. 5. 6. 7. 8. 9. 10. 11. 12. 13. 14. 15. 16. 17. 18. 19. 20. 21. 22. 23. 24. 25. 26. 27. 28. 29. 30. 31. 32. 33. 34. 35. 36. 37. 38. 39. 40. 41. 42. 43. 44. 45. 46. 47. 48. 49. 50. 51. 52. 53. 54. 55. 56. 57. 58. 59. 60. 61. 62. 63. 64. 65. 66. 67. 68. 69. 70. 71. 72. 73. 74. 75. 76. 77. 78. 79. 80. 81. 82. 83. 84. 85. 86. 87. 88. 89. 90. 91. 92. 93. 94. 95. 96. 97. 98. 99. 100.			

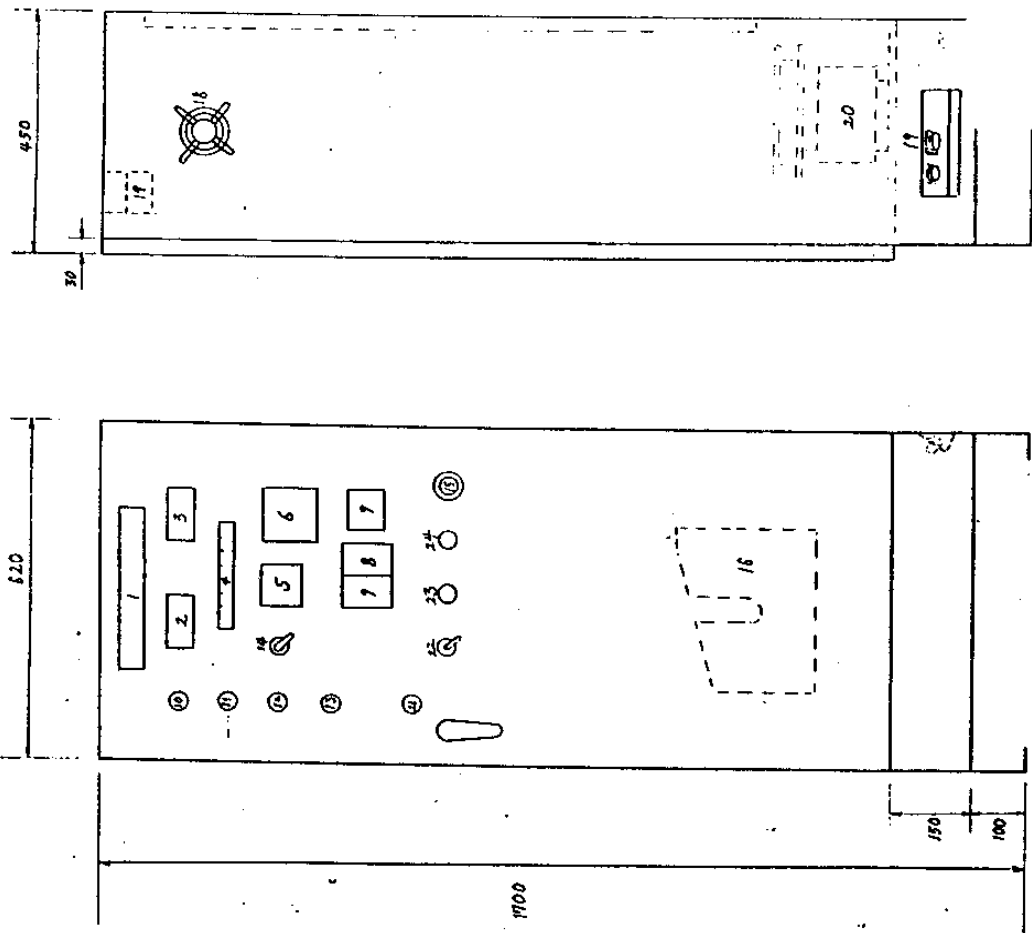
Fig. 1.20 The grand system.



NO.	REV.	DATE	BY	CHK.	REVISION
	1				
1	1				
2	1				
3	1				
4	1				
5	1				
6	1				
PARTS					
	PLATE	SUS 304	1		REMARK
	BAR	SUS 304	1		
	PLATE	SUS 304	1		
	PLATE	SUS 304	1		
	PLATE	SUS 304	1		
	PLATE	SUS 304	2		
PARTS					
	PLATE	SUS 304	1		REMARK
CYLINDER MOUNTING & LEVER SYSTEM					
PART NO. 075512-6					
REV. 1/2					
DATE 10/11/11					
DRAWN BY					
CHECKED BY					
APPROVED BY					

Fig. 1.21 The cylinder mounting and lever system.





NO	기호	구분	사양	비고
1	N.P	450 X 50		비고
2	DIGITAL METER	M3-22		AUTONICS
3	A	M35-27		"
4	MULTI LAMP	YSL25-12L		3.4x2.1
5	DIGITAL COUNTER	HY-8003		3.4x2.1
6	TEMP CONTROLLER	HY-8200K		"
7	TIMER	HT-TDS		"
8	"	"		"
9	BUZZER	YS06-10R		3.4x2.1
10	POWER LAMP	YSPL3-11A		"
11	ARM FB	YSPB3-71AR		"
12	STOP PB	YS13-11G		"
13	BZ STOP PB	" R		"
14	A/A TELECO	YSRS-311LBM		"
15	EMERGENCY	YSP23-11R		"
16	동작락			"
17	반시동	110V 10W		"
18	FAN	120X120 4P		"
19	CONNECTOR	4단자용 12P		"
20	TRANS			"
21	UNIT RESET	YSPI3-11Y		"
22	START/STOP	YSR3-311LBM		"
23	START	YSPB3-71AR		"
24	STOP	YSPB3-11R		"

Fig. 1.25 The oxidation tank controller.

NO	품번	품명	규격
1	NFB 01	NFB	ABS 32 30A
2	" 02	"	" 30A
3	" 03	"	" 15A
4	" 04	"	" 10A
5	FUSE 1	FUSE	시리아 잭트 25A
6	" 2	"	" "
7	" 3	"	GLASS TUBE 3A
8	SSW 2	TOGGLE	DS 1A/B
9	NL 1	LAMP	
10			
11			
12	PR 1. OCR1 CRO1~04	CR	MY-4N AC 110V
13	TR 2	TRANS	1 $\phi$ /150VA 220/110
14		CONSENT	
15	SCR CON	PID CON -	42WV 1 $\phi$ 5 KW
16		T/B	88 15A
17		DUCT	60X65

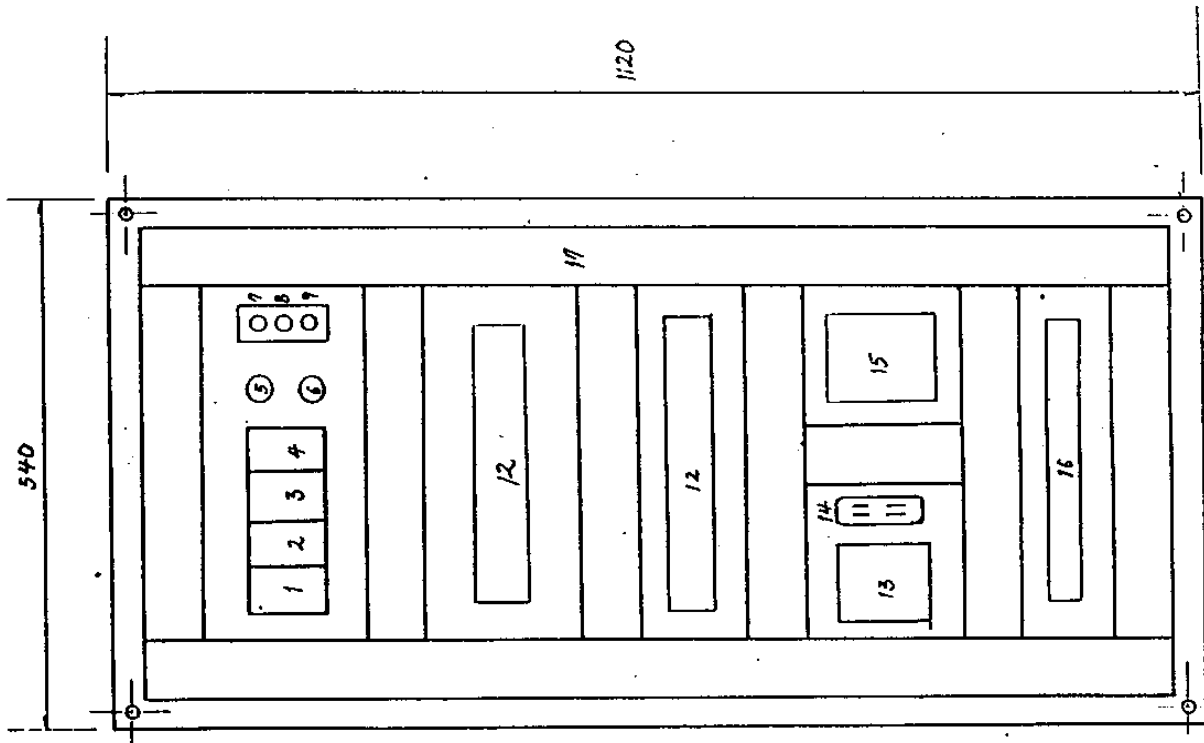


Fig. 1.26 The arrangement plan of parts for O.T.C. control panel.

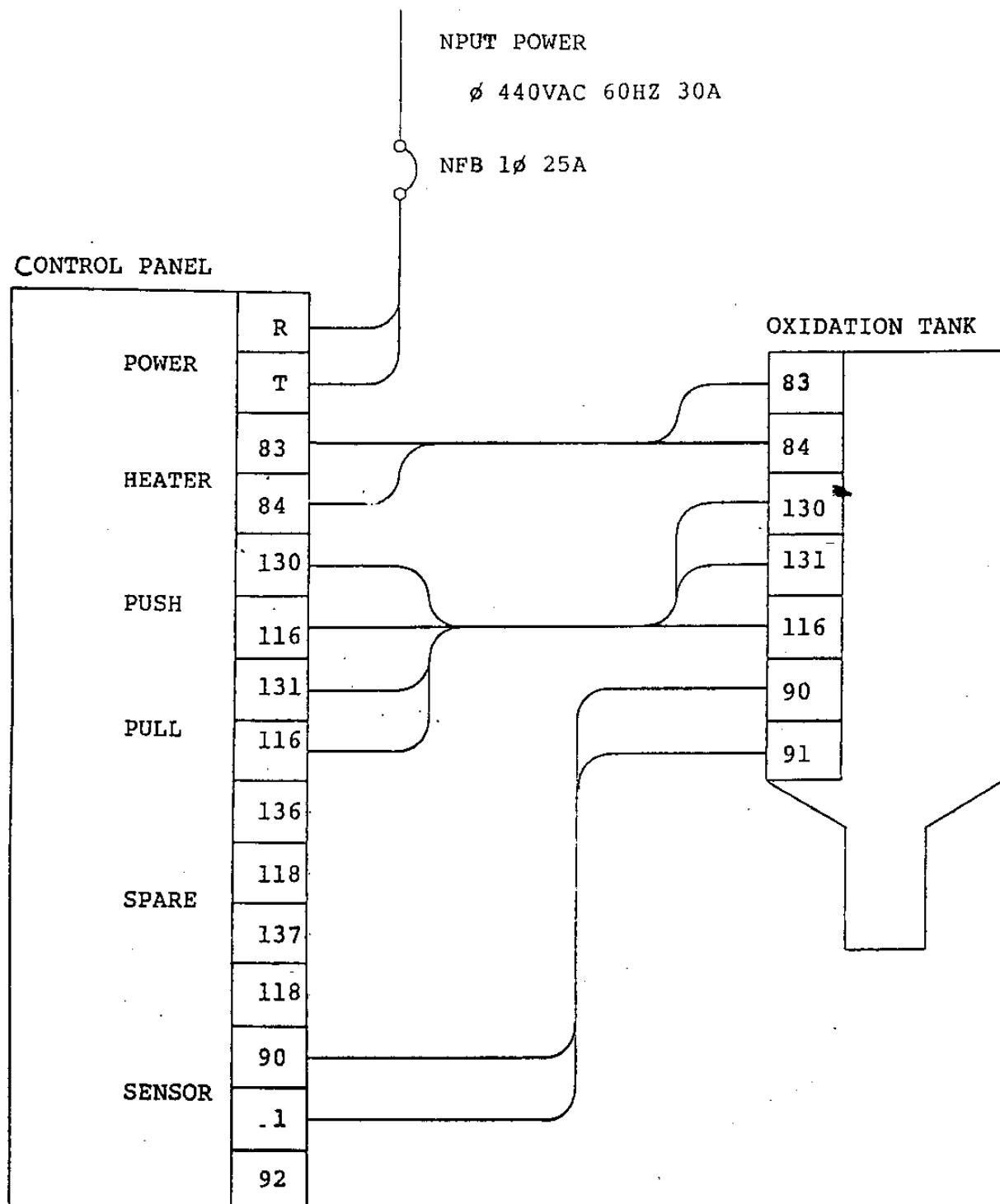


Fig. 1.27 The connection method of the circuit with control panel.



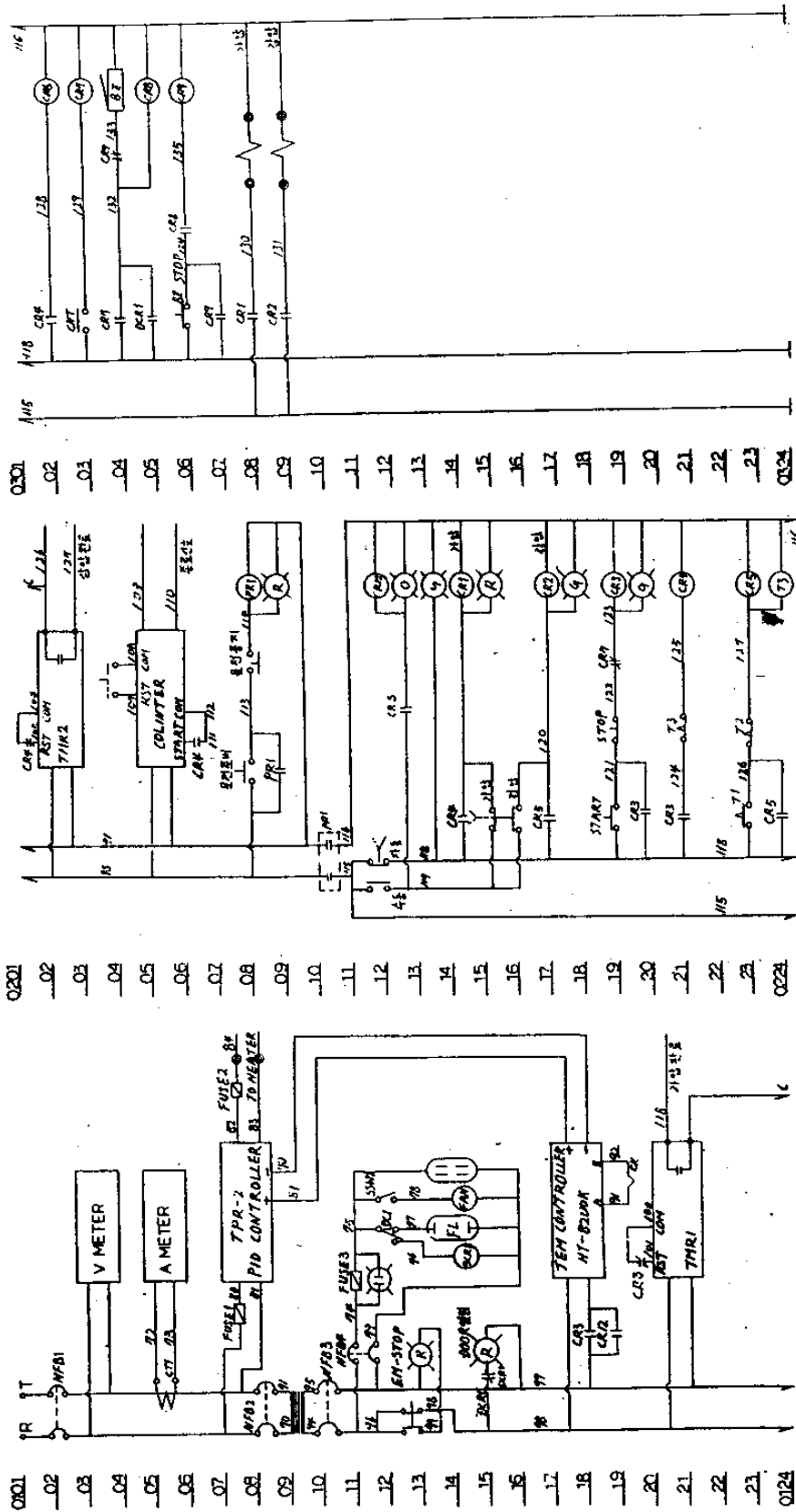


Fig. 1.28 The circuits of tank controller.

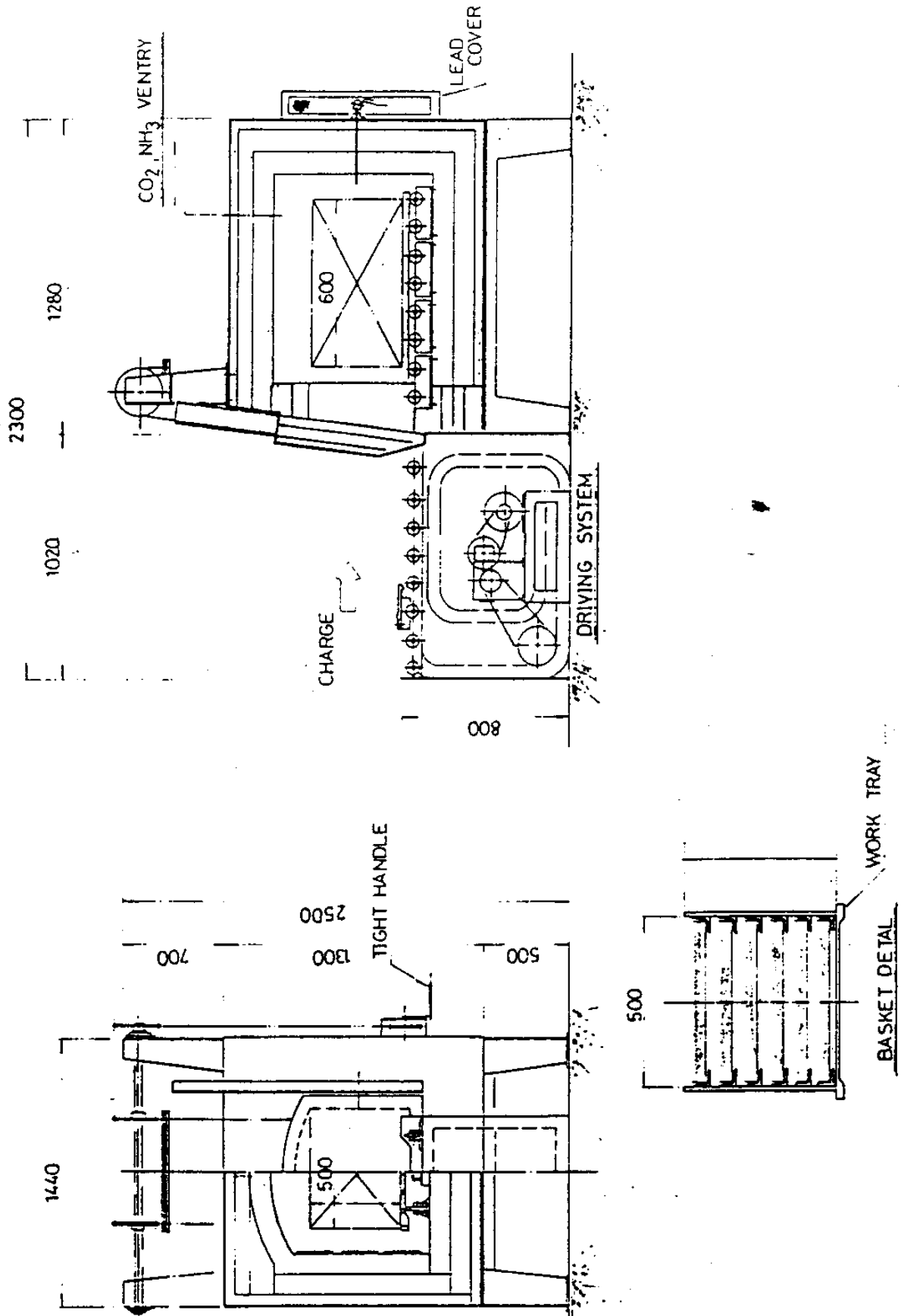


Fig. 1.29 Schematic drawing of muffle furnace for the calcination of  $UO_2$  sludge.

## (2) 설계기준 및 조건

핵연료 가공공장의 자료에 의하면 불순 부수러기로 회수되어야 할 UO<sub>2</sub> pellet 의 양은 3%, UO<sub>2</sub> sludge 의 양은 2.5 % 로서 장래 변환시설에서 생산된 200 ton 의 UO<sub>2</sub> 분말을 가공할때 발생하는 UO<sub>2</sub> pellet 은 6000 kg, UO<sub>2</sub> sludge 는 5000 kg 으로 예상된다. 이러한 자료에 의하여 변환시설 운영중 우라늄 스크랩 회수공정은 낮시간만 운전한다는 전제하에 조업인원을 줄이고 경제적인 조업을 위한 배소로 설계 기준 및 조건은 다음과 같다.

- 한 batch 우라늄 스크랩
  - 30~40 kg UO<sub>2</sub> pellet/B ; 3~4 Bs/day
  - 100 kg UO<sub>2</sub> sludge/B : 20 kg/tray, 5 trays/B
- 20 kg UO<sub>2</sub> sludge 를 처리하기 위하여 요구되는 tray 의 크기
  - 단위면적당 처리되는 UO<sub>2</sub> sludge 양 : 0.0001 kg/(mm)<sup>2</sup>
  - 단위면적당 차지하는 0.0001 kg 의 UO<sub>2</sub> sludge 의 높이 : 2.5~3 cm
  - 배소후 생성된 우라늄 산화물의 용적증가 : 원시료의 2배
  - tray 크기 : 400 x 500 x 150 (mm)
- 우라늄 스크랩의 배소를 위하여 요구되는 열용량
  - 배소중 UO<sub>2</sub> 분말의 산화에 필요한 열용량 : 445 KJ/kg
  - 열용량 : 20~40 KW
- 조업조건
  - Oxidation tank
  - 내부온도 : 500 °C

외부온도 : 600 °C

배소시간 : 2 hrs

basket 내부 공기압 : 1.2~1.5 kg/cm<sup>2</sup>

최대용량 : 약 70 kg UO<sub>2</sub> pellet

열 용 량 : 20 KW

- muffle furnace

배소온도 : 500 °C

배소시간 : 8 hrs

배소되는 UO<sub>2</sub> sludge 의 양 : 20 kg

최대열용량 : 45 KW

### (3) 운전방법

UO<sub>2</sub> pellet 의 oxidation tank 의 basket 에 주입되기전에 tank controller 에 의하여 배소되는 다음과 같이 작동되며 이에대한 흐름도가 Fig. 1.30에 나타나 있다.

1. Panel 내부의 NFB 를 모두 On 한다.

- 반내 형광등이 점등하며 fan S/W on 시 fan 이 작동된다.
- 백색 power lamp 가 점등하고 digital volt ampere meter 가 110V, 00.0A 를 각각 표시한다.

2. Panel door 를 닫고 운전 준비 lamp button 을 on 한다.

- 운전준비 lamp 가 점등되며 PRI 릴레이가 작동된다.
- PRI 은 control line 의 전원 공급용이다.

3. 수동/자동을 선택한다.

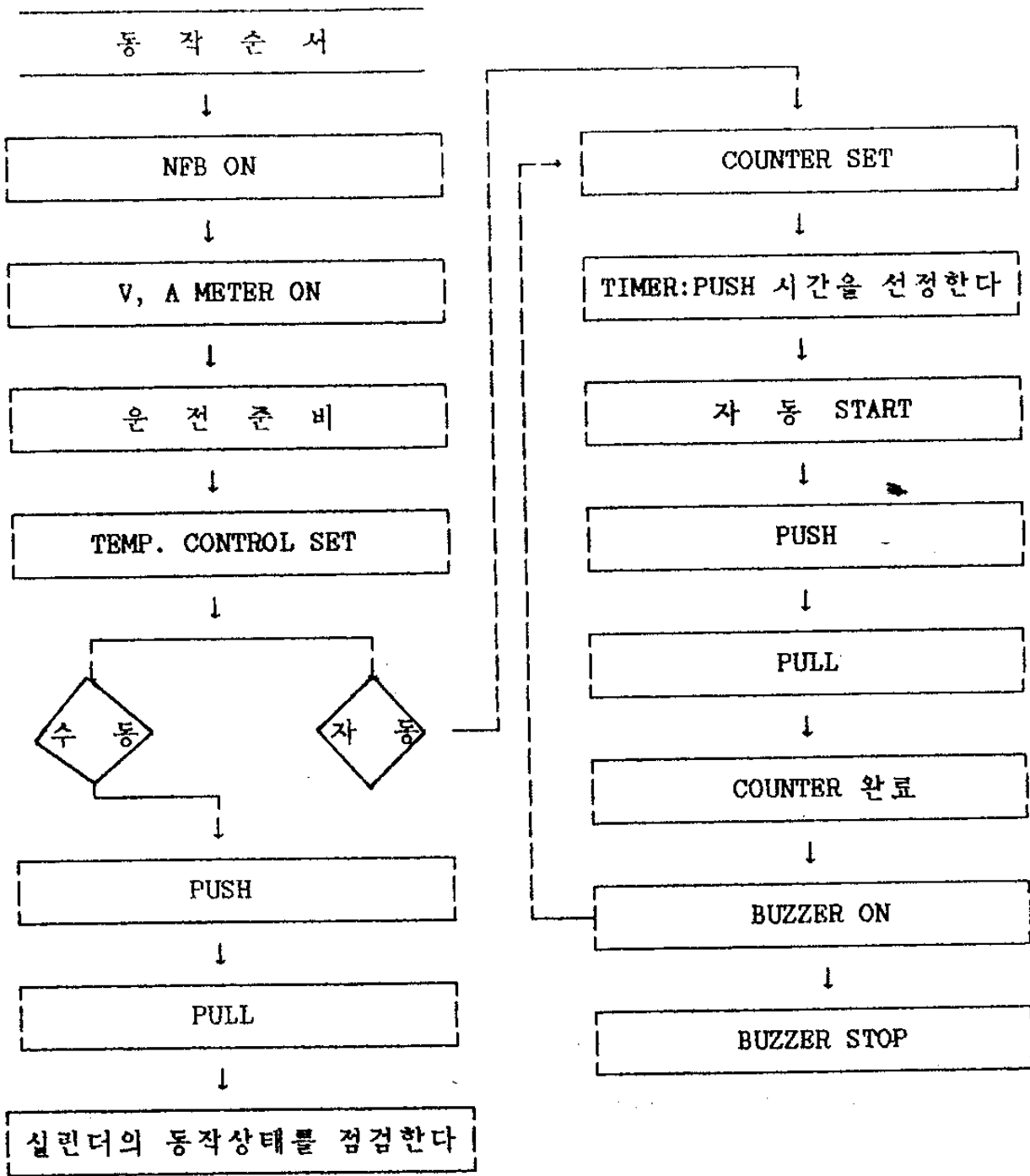


Fig. 1.30 The flow chart of oxidation tank.

이때 temperature control 설정치를 set 하면, 수동시에는 바로 heater 전류가 TPR-2 로부터 출력된다.

4. 수동/자동 S/W 를 수동에 위치하고 push-pull S/W 를 선택하면 실린더가 작동하여 PIT furnace 를 구동시킨다.

5. 수동/자동 S/W 를 자동에 위치한다. 이때는 PID 에서 heater 전류를 출력하지 않는다.

6. Start lamp button을 on 하면 실린더가 작동함으로 PIT furnace 가 구동된다.

#### 7. Timer 및 counter 설정법

- Timer : push time - 실린더 가압시간 설정용으로 제어시간은 0.0~999.9 초 까지이다.

Pull time - 실린더의 강압시간 설정용으로 제어 시간을 push time 과 같다.

- Counter : Pull 동작 counter로서 preset 가 가능하며, 설정된 계수가 완료되면 작동을 정지시키고 buzzer를 동작 시킨다. 동작된 buzzer button 를 on 하면 정지하고 CNTRST button 에 의하여 reset 복귀한다.

8. EM-STOP : 이상 동작이 발생할때 사용하는 button으로 on 하면 lock 되며 control line을 차단하여 전원공급을 중지시킨다. 원상복귀는 시계 방향으로 돌리면 된다.

이상과 같은 방법에 의하여 배소도가 작용되면 아래와 같이 배소로의 상태를 점검한다.

1. Oxidation tank의 외부 온도가 45 °C 이상으로 상승하지 않는가  
- 사용시 항상점검
2. 실린더 작동은 정상인가 - 사용시 항상 점검
3. 유입 공기압은 규정치 이상으로 공급되는가 - 5 kg/cm<sup>2</sup>
4. Air filter 에 물이 차 있지 않았는가 - 배출시킬것
5. Oiler 에 윤활유는 부족하지 않는가 - 규정치 이하로 떨어지지 않도록 보충할것
6. Heater 가열상태는 양호한가 - sensor 확인
7. Timer 동작 상태는 어떠한가.
8. Panel cooling fan 은 정상으로 동작하는가.
9. Control 릴레이의 point 는 양호한가.

이러한 점검상태가 완료되면 공기의 유입을 중지하고 약 40~50kg의 UO<sub>2</sub> pellet 이 hopper 를 통하여 공급되고 다시 1.2~1.5 kg/cm<sup>2</sup> 압력으로 공기가 유입된다. Basket 에 공급된 UO<sub>2</sub> pellet 는 시간이 지남에 따라 산화되면서 분말로 깨어진다. 이때 double acting cylinder에 의하여 내부 basket 이 움직이면서 UO<sub>2</sub> pellet 의 분말화가 촉진되고 형성된 분말은 차례로 3단의 wire mesh 를 통과한다. 3단의 wire 를 통과한 우라늄 산화물은 furnace 하부에 설치된 can 에 모아지고, weighing scale 의 무게지시에 따라 조업이 중단되며 furnace 내부 basket 는 수시로 점검 되어 교체된다.

또한 배소공정시 작동에 이상이 있을때는 emergency button 을 on 하고 조치를 취하여야 하며 각 고장 원인에 대한 대책이 Table 1.4에 나타나 있다.

Table 1.4 The measures to counter the troubles in operation of oxidation tank.

이상현상	check point	조치사항
Power lamp가 점등 되지 않음	. NFB 1,2,3	NFB 를 ON 시킬것
Heater 가 동 작 되지 않음	. NFB 1,2,3 . fuse 1,2 단선 . sensor 불량 . 89, 90 선로 확인 . 91, 92 선로 확인 . CR 3 혹은 CR 12 릴레이 동작확인 . temp. control	NFB 를 ON 시킬것 fuse 교체 25A sensor 교체 단선시 재결선 " 수동 : CR 3 자동 : start 시 CR 12 상태 불량시 교체
실린더 작동 안됨	. air 공급 여부확인 . timer 1,2 . timer RST 확인	정상 압력 5kg/cm <sup>2</sup> 불량 timer 교체 CR 3, CR 4 정비
형광등이 점등 안됨	. NFB 4 확인 . fuse 확인 . door L/S 확인 . lamp 및 초크 확인 . start PB의 정상여부 확인 . CR 3 및 timer 상태점검	NFB 를 ON 시킬것 fuse 단선시 교체 (3 A) L/S 선로 75, 77번 확인 불량시 교체 " "



한편 UO<sub>2</sub> sludge 를 처리하는 배소로는 muffle furnace 로서 oxidation tank와 비교하여볼때 공정이 간단하다. 먼저 각 tray에 20kg 씩 주입된 tray assembly가 furnace가 가열되기전에 driving system 과 furnace 내부에 설치되어 있는 roller conveyer에 의하여 furnace 내부로 이송된다. UO<sub>2</sub> sludge 가 furnace 내부로 이송된후로 500 °C 까지 가열되고 약 8~9 시간이 경과된 후에 배소는 완성되고 조업은 중단된다 이때 온도제어는 TIC 에 의하여 자동 조절된다.

### 3. 맥동 추출탑 설계용 computer code 개발

#### 가. 개요

지금까지 용매추출에 관한 연구들이 많이 수행되어져 왔고 이들에 대한 분류를 하면 크게 나누어 용매추출장치들의 동특성 연구, 물질전달 현상, 분산상 액적의 거동연구 등으로 분류될 수 있겠다. 결과적으로 이들에 대한 연구결과들은 용매추출 장치들의 운전이나 설계에 사용되는 중요한 기초자료라 말할 수 있다.

용매추출 장치의 설계시 혼합.정지형 추출기에서는 요구되는 이론단수 (NTU)를 규명하는 것이 중요하고 맥동 추출탑에 있어서는 요구되는 이론단수와 한단의 상당높이 (HTU 또는 HETS)를 도출해 내는 것이 중요하다. 여기에서 혼합.정지형 추출기는 그 흐름 특성상 이상형 반응기인 완전 혼합장치에 가까우므로 비이상형 추출 장치인 맥동추출탑의 이론단수 결정이나 한단의 상당높이 결정보다는 단순하다고 볼수 있으며 특히 한단의 상당 높이는 필요치 않는다. 그러나 맥동추출탑의 경우는 McCabe-Thiele 작도에 의해 이론단수를 결정했다 하더라도 그 한단이 차지하는 높이가 얼마에 해당하는지는 결정하기 힘들 뿐만아니라 이로 인하여 주어진 운전조건하에서 맥동 추출탑의 총 높이를 얼마만큼으로 잡아야 할 것인지는 매우 추상적인 개념이 된다. 이러한 점을 보완하기 위하여 맥동추출탑 내부의 용질 농도분포를 계산할 수 있는 방법이 요구된다.

혼합.정지형 추출기에 있어서 단과 단사이의 용질 농도분포를 계산할 수 있는 기발표된 컴퓨터 계산코드로는 Mitchell [1]에 의해 제안된 SEPHIS-MOD4 와 Gonda 등 [2]에 의해 제안된 MIXSET 이 있으며 맥

동 추출탑의 경우에 있어서는 맥동추출탑 높이에 따른 용질 농도 분포를 계산할 수 있는 PULCO 코드와 VISCO 코드 등이 Gonda 등 [3]과 Petrich 등 [4]에 의해서 각각 제안된 바 있다. 맥동 추출탑에 대한 이들 컴퓨터 코드들은 그 모델의 설정에 있어서 몇가지 가정들을 도입하고 있는데 이를테면 축방향 분산계수, 각 상의 선속도, 물질전달 계수, 물질전달 계면적 등의 맥동 추출탑 내부의 탑높이에 무관하게 균일하다는 가정을 세우고 수치해석을 행하고 있다.

그러나 기발표된 연구결과에 따르면 물질전달 계수는 분산상 액적 크기와 연속상 내부의 용질농도 함수로 나타나고 있으며 물질전달 계면적은 맥동탑 내부의 높이에 따라 균일하지 않음이 밝혀졌다 [5,6,7].

실제 맥동 추출탑 내부에서 연속상에 분산된 액적의 변형이나 진동, 액적 내부의 순환진동에 의해 물질전달 속도가 주어진 농도구배내에서도 연속상 혹은 분산상 내의 용질농도에 따라 상이하게 나타날 수 있으며 [8,9,10,11,12] 특히 액적의 변형과 진동에 의해 액적의 상승 혹은 하강 속도가 액적크기의 함수로 나타나 추출탑 높이에 따른 분산상 체유량과 액적 분포도의 비균일성으로 물질전달 계면적이 맥동 추출탑 높이의 함수로 나타나게 된다.

또한 분산 모델을 채택하고 있는 PULCO 및 VISCO 코드는 그 수치 해석적 해의 도출에 있어서 총괄 물질전달 계수와 계면적에 대하여 음함수 해를 따르고있기 때문에 이들에 의한 맥동추출탑 내부의 용질 농도 분포를 계산한다 할지라도 그 결과는 주어진 맥동추출탑 높이내에서 운전조건의 최적화나 농도 분포의 예측에는 도움을 줄지 모르지만 실제 맥동추출탑 설계시 그 높이 결정에는 큰 도움을 주지 못한다

는 것이 명백하다.

따라서 본 연구에서는 상기한 연구결과들을 근간으로 보다 맥동 추출탑 내부의 실제 현상에 근접하는 가정 즉, 1) 맥동추출탑 내부에서 액적의 상승 혹은 하강속도는 분산상의 공탑속도와는 무관하고, 2) 물질전달 계수는 분산상의 액적 크기와 수용상내 용질의 농도의 함수이며, 3) 축 방향 분산상 제류량과 액적 평균크기는 균일하지 않다는 가정하에 연속상에 대해서는 분산모델을 적용하고 분산상에 대해서는 피스톤 흐름 모델을 적용, 맥동 추출탑 내부의 용질 농도분포를 양함수 해로 구함으로서 맥동 추출탑의 설계시 그 요구 높이의 확정에 보다 효율적인 방법을 제공하고자 하였으며 특히 보다 간편한 기초 실험 이블테면 단일액적관을 통한 액적의 상승 혹은 하강 속도 및 물질전달계수 측정, 실험과 분산상 액적 분배기에서의 액적 크기별 생성 확률 실험을 통하여 얻어진 결과들을 본 연구에서 개발된 UCPC-1 (Uranium Concentration Profile Calculation in Extraction Column) 컴퓨터 코드에 적용 맥동 추출탑 내부의 용질 농도 분포 계산과 요구 높이를 확정 짓도록 하였다. 또한 UCPC-1 컴퓨터 코드의 타당성을 확인하기 위하여 직경 2.5 인치, 높이 1.6 m 인 표준 다공판형 맥동 추출탑에서 TBP/n-Dodecane-UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-HNO<sub>3</sub> 용매추출계를 사용 실험을 수행하였으며 그 실험 결과와 계산결과를 상호 비교하였다.

## 나. 기본 모델

### (1) 액적 분포 계산을 위한 모델

맥동 추출탑 내부의 두상에서의 용질 농도 분포를 계산하기 위해서

는 우선 수용상과 유기상의 접촉시간과 물질전달 계면적을 정확히 계산할 필요성이 있다. 이 경우 맥동 추출탑 내부의 액적분포와 분산상 체류량의 예측이 요구되며 여기에는 실험적 방법에 의한 관찰과 두상의 물성과 액적거동을 근간으로한 이론적 산출 방법등이 이용되고 있다. 전자의 경우는 이미 1985년 부터 본 연구팀에 의해 장기간 맥동추출탑 동특성 연구를 통하여 그 본래의 특성이 파악된 상태에 있고 당해 연구에서는 후자의 경우에 대하여 중점적으로 연구코자하며 특히 Population 수지식에 의한 해법을 소개하고 다른 한편으로는 분산상액적의 상승 혹은 하강속도에 따른 액적 분포밀도를 계산하는 방법에 대하여 언급하기로 한다.

(가) Population 수지 모델

맥동 추출탑 내부에서 분산상 액적들에 대한 Population 수지 모델은 다음과 같이 설정할 수 있다.

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} = - v_i \frac{\partial n_i}{\partial z} + B_i(d_i) - D_e(d_i) \quad (1)$$

여기서  $n_i$  는 임의 액적크기의 Population density ( $\#/cm^3 \text{ cm}$ )로서 운전시간 ( $t$ )과 맥동추출탑 높이 ( $Z$ )의 함수이고  $v_i$  는 액적  $d_i$  의 상승속도이며  $B_i(d_i)$ 와  $D_e(d_i)$ 는 액적  $d_i$  의 생성 및 사멸함수로서 액적 또는 액적 상호간의 균열 혹은 합침현상에 의해서  $d_i$  크기의 액적이 단위 시간당, 단위 부피당 생성되는 갯수나 사멸되는 갯수를 뜻한다.

$$Bi(di) = \frac{dni}{dt} \Big|_{Br} + \frac{dni}{dt} \Big|_{Co} \quad (2)$$

$$De(di) = \frac{dni}{dt} \Big|_{Br} + \frac{dni}{dt} \Big|_{Co} \quad (3)$$

한편 식(1)의 초기 조건과 경계조건은 다음과 같이 부여할 수 있다.

$$I.C. ; ni(0, Z) = 0 \quad (4)$$

$$B.C. ; ni(t, 0) = no(di) \quad (5)$$

식 (2) 및 (3)의 생성함수와 사멸함수는 액적크기  $di$  를 기준으로 순수 증가 혹은 감소 형태로 나타낼 수 있을 것이고 결국은 액적크기  $di$  와 운전시간  $t$ 의 함수가 될 것이다.

$$W(t, di) = Bi(di) - De(di) \quad (6)$$

따라서 식 (1)과 (6) 으로부터 다음 식이 얻어진다.

$$\frac{\partial ni}{\partial t} = -vi \frac{\partial ni}{\partial z} + W(t, di) \quad (7)$$

식 (7)를 Laplace 변환을 시키고 경계조건 및 초기조건을 대입한 후 역변환 시키면 다음식과 같은 해를 구할 수 있다.

$$ni(t) = wt - w \left( t - \frac{z}{vi} \right) U \left[ t - \frac{z}{vi} \right] + no(di) \delta \left[ t - \frac{z}{vi} \right] \quad (8)$$

여기서  $W$  는 액적의 균열 혹은 합침현상에 의한 액적  $d_i$  의 순수 증가 혹은 감소 함수가 되고  $U[t - z/v_i]$  는 단계함수,  $\delta[t - z/v_i]$  는 충격 함수이다. Coulaloglow 등 [13]은 식(2)와 (3)의 생성 함수와 사멸 함수를 각각 다음과 같이 확정시켰다.

$$B_i(d_i) = \int_{d_i}^{\infty} f_n(d_i') \frac{1}{d_i'} Br(d_i') \beta(d_i', d_i) d d_i' \quad (9)$$

$$D_e(d_i) = \int_{d_i}^{\infty} f_n(d_i) Br(d_i) d d_i \quad (10)$$

여기서  $V_c$ 는 맥동 추출탑의 다공판과 다공판 사이에 해당하는 부피이고  $\phi_n$  은  $n$  번째 단에서의 분산상 계류량,  $f_n(d_i)$ 는 통계 분포 함수이며  $Br(d_i)$  와  $\beta(d_i, d_i)$  는 액적 균열 빈도 함수와 균열 분포 함수로서 각각 다음과 같이 정의 하였다.

$$Br(d_i) = k_1 d_i^{-2/3} \epsilon^{1/3} \exp\left(-\frac{k_2 \sigma}{\epsilon d_i^{1/3}}\right) \quad (11)$$

$$\beta(d_i', d_i) = \frac{C}{d_i'^3} \exp\left(-\frac{(2 d_i'^3 - d_i'^3)^2 C^2}{d_i'^6}\right) \quad (12)$$

여기서  $k_1, k_2, C$  는 상수이고  $\epsilon$ 는 연속상의 단위 무게당 가해지는 힘,  $\sigma$ 는 두상사이의 표면장력,  $\epsilon_d$  는 분산상의 밀도를 각각 나타낸다.

(나) 액적 상승 속도에 따른 액적 분포 계산

맥동 추출탑으로 주입되는 분산상이 액적 분배기를 이탈하게 되며 다양한 액적 크기를 유지하면서 상승하게 된다. 물론 이 때의 분산상은 연속상 보다 밀도 값이 상대적으로 작은 경우가 된다.

상승하고 있는 액적의 상승속도는 외부에서 가해주는 맥동속도의 영향, 맥동탑 내부의 기하학적 구조, 연속상 및 분산상의 흐름 특성 및 물리적 성질, 액적크기 등의 영향으로 난류 흐름을 야기하면서 상승하게 되고 특히 다공판의 기하학적 구조 영향에 의해 액적이 다공판을 통과하여 상승하는 과정에는 어떤 확률성을 유지하게 된다. 따라서 이러한 복잡한 계의 특성으로 인하여 액적의 상승속도를 이론적으로 규명하기에는 상당히 난제가 존재하게 되며 통상적으로는 그 경로야 어떻게 되었던 걸보기 상승속도를 실험적 관찰에 의해 파악한다. 실험적 관찰에 의해 걸보기 액적 상승속도를 주어진 실험변수와 기하학적 장치 변수로 걸부 시킬 때는 다음과 같은 일반적인 식을 채택할 수 있다.

$$U_i = f(d_i, \Delta\rho, \mu_c, \mu_d, \sigma, U_c, A_f, D, D_c, S, \epsilon \dots) \quad (13)$$

여기서  $\Delta\rho$  는 연속상과 분산상의 밀도차,  $\mu_c$  및  $\mu_d$  는 연속상과 분산상의 점도,  $U_c$ 는 연속상의 선속도,  $A_f$ 는 맥동 진폭과 맥동빈도로 구성된 맥동속도,  $D$  는 다공판의 공경,  $D_c$  는 맥동탑 직경,  $S$ 는 다공판과 다공판 사이의 거리,  $\epsilon$ 는 다공판의 공극률이 된다. 임의의 시간에 액적 분배기에서 생성된 액적크기  $d_i$  를 갖는 액적들이 생성된 시점으로 부터  $\Delta t$  후에 맥도 추출탑 내부에 존재할 수 있는 위치



는 걸르기 액적 상승속도에 경과시간  $\Delta t$  만을 곱해주면 상태함수적인 형태로 계산될 수 있을 것이다.

$$Z(di) = U_i \Delta t \quad (14)$$

한편 액적 상승 속도를 이용한 맥동 추출탑 내부의 액적분포를 계산하는데 있어서 필수적으로 요구되는 자료는 주어진 실험조건하에서 액적분배기에서 생성되는 액적들의 크기와 그 갯수가 된다. 따라서 각 경우별로 액적 분배기에서의 액적 생성 확률 ( $Pr(di)$ ) 만을 파악한다면 다음식에 의해 액적 크기별 액적 생성 속도를 구할 수 있을 것이다.

$$n_i = 6 Q_d Pr(di) / (\pi di^3) \quad (15)$$

여기서  $n_i$  는 액적크기  $di$  가 단위시간당 생성되는 갯수이고  $Q_d$  는 분산상 주입 유량이다. 따라서 식 (14)와 (15)에 의해 임의의 시간에 생성된 액적들이 임의의 맥동추출탑 운전시간에서 존재할 수 있는 위치와 액적의 갯수들을 계산할 수 있기 때문에 총극적으로는 맥동탑 높이를 고정축으로 했을때 임의의 높이에서 액적분포를 계산할수있다.

### (1) 물질 전달 계면적 산출

맥동 추출탑 내부에서 축 방향 액적 분포가 계산되면 우선 다음과 같은 일련의 식에 의해 축방향 분산상 체류량과 Sauter-mean 액적크기 ( $d_{32}$ )가 계산된다.

$$\phi_z = \frac{\int_s \int_{di} \frac{\pi}{6} di^3 ni d di dS}{\frac{\pi}{4} Dc^2 \cdot S} \quad (16)$$

$$d_{32, z} = \frac{\int_s \int_{di} (ni di^2) di d di dS}{\int_s \int_{di} ni di^2 d di dS} \quad (17)$$

따라서 식 (16)과 (17)로 부터 다음식을 이용 축방향 물질전달 계 면적을 산출할 수 있다.

$$a_z = \frac{6 \phi_z}{d_{32, z}} \quad (18)$$

## (2) 농도 분포 계산을 위한 모델

맥동 추출탑 내부의 유체흐름 혼합 특성에 따라 일반적으로 혼합 모델, 분산 모델, 피스톤 흐름 모델 등을 적용 수용상과 유기상 내의 용질 농도 분포를 계산한다.

상기한 세가지 형태의 모델들 중에서 어느 한 모델을 선택할 때 우선적으로 행해야 하는 것이 맥동 추출탑 내부의 유체흐름에 있어서 혼합 정도가 얼마 만큼인가 하는 것을 파악해야 하는데 여기에 사용 되는 혼합 정도 척도식이 Danckwerts [14] 가 제안한 마이크로 혼합 척도식 (J)가 있다.

$$J = \frac{\frac{1}{V} \left[ \int_0^\infty \xi I^*(\xi) d\xi - \int_0^\infty \xi I(\xi) d\xi \right]^2 dV}{\int_0^\infty \left[ \xi - \int_0^\infty \xi I(\xi) d\xi \right]^2 I(\xi) d\xi} \quad (19)$$

여기서  $V$ 는 맥동 추출탑 부피,  $\xi$ 는 맥동 추출탑 내에서 추적자 1분자의 체류 시간,  $I^*(\xi)$ 는 분자들의 체류시간 분포,  $I(\xi)$ 는 맥동 추출탑 내의 임의 지점에서 측정된 분자들의 체류시간 분포를 각각 나타낸다.

식 (19)에 있어서 맥동 추출탑 내의 유체 흐름 특성이 피스톤 흐름을 하거나 완전 혼합 상태를 유지하면  $J=1$ 의 값이 나타나므로 비이상 유체 흐름 특성을 띄게 되면  $J=1$ 로 나타난다. 따라서  $J=1$ 인 경우는 수용상과 유기상내의 용질농도 분포를 계산할때 혼합모델이나 피스톤 흐름 모델을 적용하고  $J=1$ 로 나타날때에는 분산 모델이나 그 밖의 적절한 모델을 설정, 적용해야 한다.

### (가) 혼합 모델

맥동 추출탑 추출 조작의 모사에 있어서, 혼합 모델은 최고로 간단한 모델로서 계기단의 유체들은 완전혼합을 형성하고 단과 단사이에 유체혼합은 없다고 생각한다. 그림 1.31은 완전혼합 모델의 개념도로서 이에 대한 물질 수지식은 다음과 같다.

$$h \phi_{a,i} \frac{dX_{ij}}{dt} = U_x (X_{i+1,j} - X_{ij}) - K_{od,j} a_i (X_{ij} - X_{ij}^*) \quad (20)$$

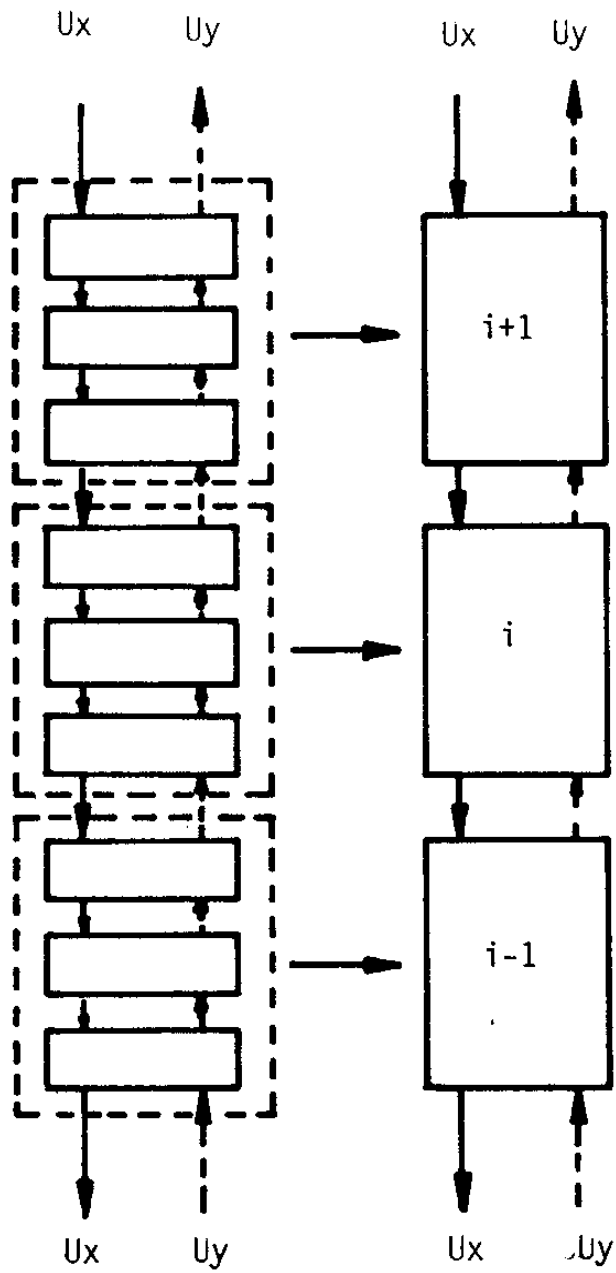


Fig. 1.31 Perfect mixed model.

$$h \phi_{0,i} \frac{dy_{ij}}{dt} = U_y (Y_{i+1,j} - Y_{ij}) + K_{od,j} a_i (X_{ij} - X_{ij}^*) \quad (21)$$

$$Y_{ij} = m_j (X_{ij}) X_{ij}^* \quad (22)$$

여기서  $h$  는 단간격,  $U_x, U_y$  는 수용상 및 유기상의 선속도이고  $\phi_{a,i}$  와  $\phi_{0,i}$  는  $i$  단에서 수용상 및 유기상의 체류량,  $X_{ij}$  및  $Y_{ij}$  는  $i$  단에서 수용상 및 유기상 내에서의  $j$  성분 농도,  $K_{od,j}$  는  $j$  성분의 총괄 물질전달 계수,  $a_i$  는  $i$  단에서 물질전달 계면적,  $m_j$  는  $j$  성분의 분배계수로서  $X_{ij}$  의 함수이다. 또 식 (20)과 (21)에 대한 초기 조건과 경계조건은 다음과 같이 부여할 수 있다.

$$t=0 \quad X_{in,j} = X_{N+1,j}, \quad Y_{in,j} = Y_{0,j} \quad (23)$$

$$i=1 \quad h \phi_{a,1} \frac{dX_{1j}}{dt} = U_x (X_{2,j} - X_{1,j}) \quad (24)$$

$$h \phi_{0,1} \frac{dY_{in,j}}{dt} = U_y (Y_{in,j} - Y_{1,j}) \quad (25)$$

$$i=N \quad h \phi_{a,N} \frac{dX_{N,j}}{dt} = U_x (X_{in,j} - X_{N,j}) \quad (26)$$

$$h \phi_{0,N} \frac{dY_{N,j}}{dt} = U_y (Y_{N+1,j} - Y_{N,j}) \quad (27)$$

앞에서 언급된 SEPHIS 코드와 MIXET 코드는 본 혼합 모델을 사용,

작성된 컴퓨터 코드로서 Fig. 1.31에서 점선 구역으로 묶인 한단이 혼합·정지형 추출장치의 1 단에 해당되며 이를 우리는 이론단 한단 높이 (HETS) 라 일컫는다.

### (나) 분산 모델

분산모델은 맥동 추출탑 내에서 유체의 흐름이 축방향 확산을 동반하는 흐름으로 가정하여 설정된 모델로서 유체의 혼합도는 피스톤 흐름과 완전 혼합 흐름의 사이에 있다. 실제 수용 연속상 맥동탑 내에서 일어나는 현상은 상방으로 맥동이 가해질때 액적들이 다공판위로 상승하고 연속상은 정체내지는 역혼합이 일어나며 하방으로 맥동이 작용할 때에는 액적들이 다공판 아래에 정체하고 연속상은 다공판 아래로 흐르게 된다. 이러한 과정을 거치는 동안 연속상들의 흐름특성은 일반적으로 피스톤 흐름과 완전 혼합 흐름의 중간 상태에 존재하여 분산모델이 가장 양호하게 연속상의 흐름 현상을 대변해 준다. 분산모델에 대한 도식을 Fig. 1.32에 나타냈다.

Miyauchi [15]와 Damtohler [16] 에 의해 제안된 식을 근간으로 분산 모델식의 일반적인 표현을 하면 다음과 같다.

$$\frac{\partial C_j}{\partial t} = - \operatorname{div} (- D_j \operatorname{grad} C_j) - \operatorname{div} (U C_j) - \psi(C_j) \quad (28)$$

여기서  $C_j$  는  $j$  성분의 농도,  $t$  는 시간,  $D_j$  는 확산 계수,  $U$  는 유체의 선속도,  $\psi(C_j)$  는 반응속도를 각각 나타낸다.

식 (28)을 맥동추출탑의 유기상 및 수용상에 대해서 각각 적용하며 다음식들을 얻을 수 있다.

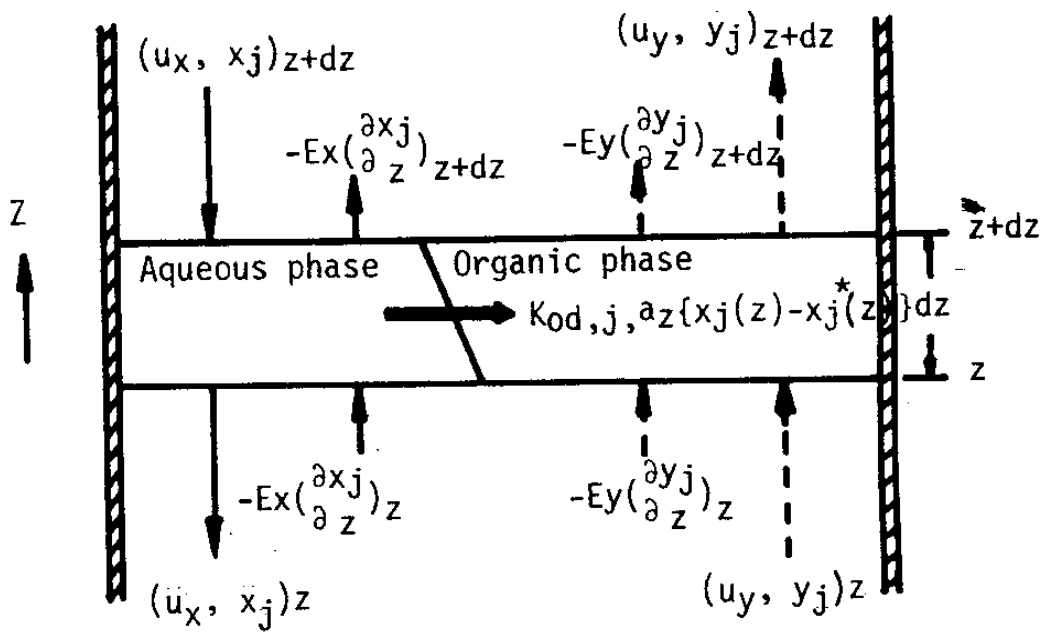


Fig. 1.32 Dispersion model.

$$\phi_a \frac{\partial X_j}{\partial t} = E_x \frac{\partial^2 X_j}{\partial Z^2} + U_x \frac{\partial X_j}{\partial Z} - K_{od,j} a (X_j - X_j^*) \quad (29)$$

$$\phi_o \frac{\partial Y_j}{\partial t} = E_y \frac{\partial^2 Y_j}{\partial Z^2} - U_y \frac{\partial Y_j}{\partial Z} + K_{od,J} a (X_j - X_j^*) \quad (30)$$

여기서  $Z$  는 맥동 추출탑 축방향 길이,  $E_x$  및  $E_y$  는 축방향 난류 확산계수이다. 식 (29) 및 (30)의 경계조건은 맥동탑 상부와 하부에서 설정할 수 있으며 그 절차는 다음과 같다.

우선 맥동탑 하부에서 다음식이 성립한다.

$$K_{od,j} a (X_j - X_j^*) = 0 \quad (31)$$

또 맥동탑 하부의 유기상에 있어서  $j$  성분의 농도변화가 시간변화에 대하여 대단히 작다고 생각하면

$$\frac{\partial y_j}{\partial t} = 0 \quad (32)$$

식 (31) 및 (32)를 식 (30)에 대입하면 다음식이 얻어진다.

$$E_y \frac{\partial^2 Y_j}{\partial Z^2} - U_y \frac{\partial Y_j}{\partial Z} = 0 \quad (33)$$

식 (33) 에  $Z=0^-$  와  $Z=0^+$  구간에서 적분하면



$$E_y \int_{0^-}^{0^+} \frac{\partial^2 Y_j}{\partial z^2} dz - U_y \int_{0^-}^{0^+} \frac{y_j}{z} dz = 0 \quad (34)$$

가 되고 맥동탑 하부의 외측 ( $z=0^-$ ) 에서 다음 조건이 성립하므로

$$\left( \frac{\partial Y_j}{\partial z} \right) \Big|_{z=0^-} = 0 \quad (35)$$

$$(Y_j) \Big|_{z=0^-} = Y_{in,j} \quad (36)$$

결국 식 (34), (35) 및 (36)으로 부터 맥동탑 하부에서 - 유기상에 대한 경계 조건은 다음식으로 표기된다.

$$E_y \left( \frac{\partial Y_j}{\partial z} \right)_{z=0^+} - U_y (Y_j \Big|_{z=0^+} - Y_{in,j}) = 0 \quad (37)$$

또한 맥동탑 하부의 수용상내 농도구배가 맥동탑 하부 내측과 외측에 대해서 없다고 생각하면 다음식이 성립한다.

$$\left( \frac{\partial X_j}{\partial z} \right) \Big|_{z=0^+} = 0 \quad (38)$$

탑 상부의 유기상과 수용상에 대한 경계조건도 상기한 방법과 유사하게 전개하면 종국적으로 다음과 같은 식 (29), (30)에 대한 초기조건과 경계조건들이 성립한다.

$$\text{초기 조건 : } X_j(0, z) = 0, \quad Y_j(0, z) = 0 \quad (39)$$

$$\text{경계 조건 : } \left( \frac{\partial X_j}{\partial z} \right) \Big|_{z=0^+} = 0 \quad (40)$$

$$E_y \left( \frac{\partial y_i}{\partial z} \right) \Big|_{z=0^+} - U_y (Y_j |_{z=0} - Y_{in,j}) = 0 \quad (41)$$

$$\left( \frac{\partial X_j}{\partial z} \right) \Big|_{z=z_T^-} = 0 \quad (42)$$

$$E_x \left( \frac{\partial X_j}{\partial z} \right) \Big|_{z=z_T^-} + U_x (X_j |_{z=z_T^-} - X_{in,j}) = 0 \quad (43)$$

#### (다) 피스본 흐름 모델

앞에서도 간단히 언급한 바와 같이 맥동 추출탑 내부에서 분산상의 액적 거동은 맥동탑에 기해지는 맥동의 형태에 따라 큰 지배를 받게 되는데 이를테면 Sinusoidal 형 맥동이 가해질 때는 맥동의 전체적인 모양이 상승 → 정지 → 하강 → 정지 형태를 연속적으로 유지한다. 이에 따른 분산상 액적의 거동은 맥동의 상승시기에는 모든 액적들이 상승하다가 하강시기에 접어들면 미세한 액적 및 중각 크기의 액적들은 정체현상을 일으키고 보다 큰 액적들은 액적들의 거동을 살펴보면 선속도의 크기는 액적크기 및 맥동의 운동형태에 따라 각각 다르게 나타나지만 피스본 흐름 형태를 취하고 있음을 볼 수 있다.

이때 설정할 수 있는 피스본 흐름 모델은 다음과 같다.

$$\delta z \phi_{o,i} \frac{dY_{ij}}{dt} = U_y (Y_{i-1,j} - Y_{ij}) + K_{od,j} a_i (X_{ij} - X_{ij}^*) \delta Z \quad (44)$$

$$\delta z \phi_{a,i} \frac{dX_{ij}}{dt} = U_x (X_{i+1,j} - X_{ij}) - K_{od,j} a_i (X_{ij} - X_{ij}^*) \delta Z \quad (45)$$

$$t=0, \quad X_{in,j} = X_{N+1,j}, \quad Y_{in,j} = Y_{0,j} \quad (46)$$

$$i=1, \quad \delta z \phi_{a,1} \frac{dX_{1j}}{dt} = U_x (X_{2j} - X_{1j}) \quad (47)$$

$$\delta z \phi_{o,1} \frac{dY_{in,j}}{dt} = U_y (Y_{in,j} - Y_{1j}) \quad (48)$$

$$i=N, \quad \delta z \phi_{a,N} \frac{dX_{N,j}}{dt} = U_x (X_{in,j} - X_{N,j}) \quad (49)$$

$$\delta z \phi_{o,N} \frac{dY_{N,j}}{dt} = U_y (Y_{N+1,j} - Y_{N,j}) \quad (50)$$

#### 다. UCPC-1 code 모사 방법

맥동 추출탑에서 연속상과 분산상의 접촉시간, 물질전달 계면촉, 측방향 분산계수, 물질전달 계수 등은 주어진 운전조건 하에서 맥동탑 내부의 농도분포 계산이나 맥동탑 높이 결정에 중요한 변수 혹은 매개변수로 작용한다. 이들 변수 중에서 연속상과 분산상의 접촉시간 산출을 위해서는 맥동탑 내부를 흐르는 연속상의 선속도와 분산상의

상승 혹은 하강속도를 알아야만 한다. 일반적으로 연속상의 전속도는 공탑속도와 임의 위치에서의 분산상 체류량만 알면 아주 간단히 계산될 수 있는 형태로 분산상 액적의 상승 또는 하강속도의 규명 보다는 단순하다고 볼 수 있다.

분산상 액적의 상승속도는 액적의 크기, 맥동속도 및 두상의 물리적 성질에 의존하며 종국적으로는 부력, 마찰력, 중력의 함수이다. 물질전달 계면적은 분산상 체류량과 Sauter-mean 직경으로 부터 식 (18)에 의해 계산되며 맥동탑에서 탑 높이에 따른 이들 값들을 어떻게 결정할 것인가 하는 것이 중요한 문제로 대두된다. UCPC-1 컴퓨터 코드에서 연속상 및 분산상에 대한 용질 농도 분포를 계산하는데 채택한 모델들은 연속상에 대해서는 분산모델을 적용시켰고 분산상에 대해서는 피스톤 흐름 모델을 적용 시켰다. UCPC-1 컴퓨터 코드는 크게 2가지 범주를 갖는데, 그 첫째는 맥동탑의 축방향에 따라 액적 분포, Sauter-mean 직경, 분산상 체류량을 분산상 분배기에서 생성된 액적들의 수와 그 크기 및 상승속도로 부터 계산하는 것이고 둘째로는 분산 모델과 피스톤 흐름 모델을 이용하여 각 상내의 용질의 농도 분포를 계산하는 것이다.

주어진 운전 조건하에서 축방향 분산상 체류량, 액적분포를 계산하기 위한 모사 방법을 Fig. 1.33에 나타냈다.

본 프로그램은 분배기에서 생성될 수 있는 액적들의 확률 분포식과 분산상 주입 유량을 사용하여 생성된 액적들의 크기 및 그 갯수로 부터 계산되기 시작한다. 또한 생성된 액적들의 상승속도는 기존의 단일 액적관에서 수행된 실험으로 부터 얻어진 실험식을 사용하여 주어

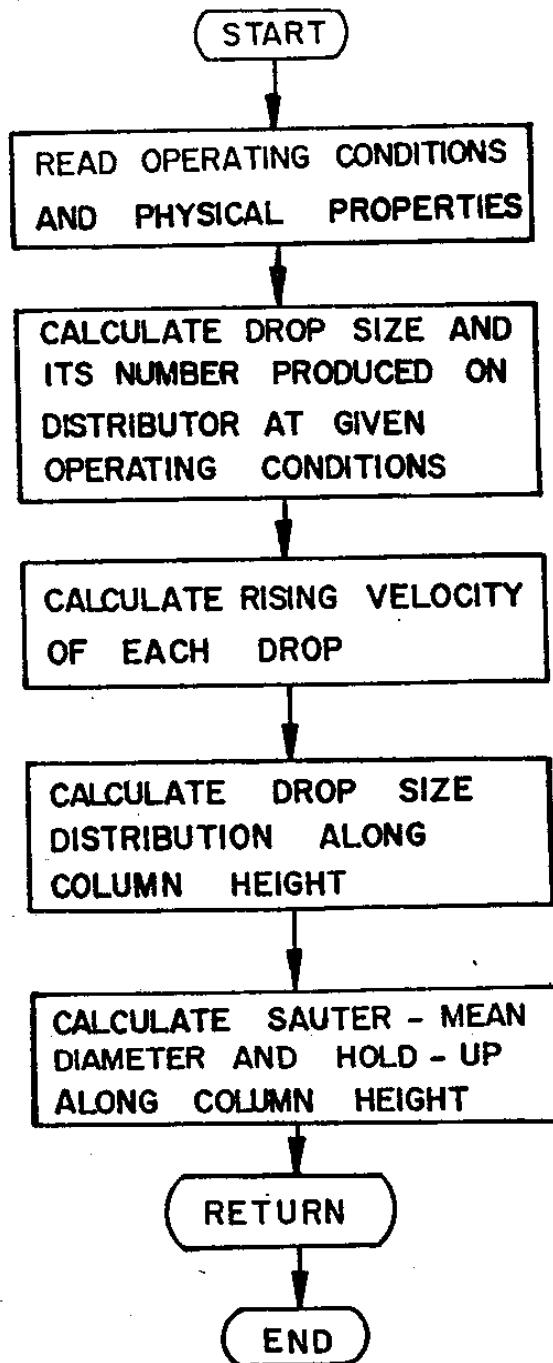


Fig. 1:33 Flow chart for calculation of sauter - mean diameter and hold - up

진 운전조건에서 계산된다.

UCPC-1 컴퓨터 코드에서 액적분포와 분산상을 계산하는데 사용된 기본 모델은 액적 상승속도에 따른 액적분포 계산방법을 따랐으며 맥동탑 내부에서 액적들의 균열현상이나 액적 상호간의 액적 합침현상은 무시하였다. 즉 분산상 액적 분배기에서 생성된 액적들은 맥동탑 상부의 수용상-유기상 분리 지역까지 도달할때 까지 고유의 액적크기를 유지한다는 가정을 도입한 것이다. 여기에서 Population 수치 모델을 이용 액적 상호간의 균열이나 합침현상을 고려 축 방향에 따른 액적 분포를 계산할 수도 있겠으나 이 과정들을 농도 분포 계산시 어떠한 방법으로 고려할 것인가 하는 것은 현상태에서 아주 어려운 숙제로 남아 있는 실정이다.

두번째 단계에서 계산되는 축 방향에 따른 우라늄 농도 분포 계산은 앞에서 도 언급한 바와 같이 수용상에 대해서는 가장 적합한 모델이라 사료되는 분산 모델을 적용시켰고 유기상에 대해서는 퍼스톤 흐름 모델을 적용시켜 음함수적으로 계산하였다. 특히 본 코드가 주어진 운전조건하에서 요구되는 맥동탑 총 높이를 계산하는데 그 주된 목적을 삼고 있기 때문에 본 연구에서는 정상 상태에 대한 해만을 보다 정확히 산출, 그 높이를 결정하고자 하였다.

축 방향 우라늄 농도 분포를 계산하는것 내지 요구 높이를 계산하는데 요구되는 축방향 물질전달 계면적은 첫단계에서 계산되어 두번째 단계로 주입되도록 하였으며 그 계산 방법은 Fig. 1.34 에 나타낸 바와 같다.

본 코드에서 요구되는 특성 함수들은 각각 다음과 같다.

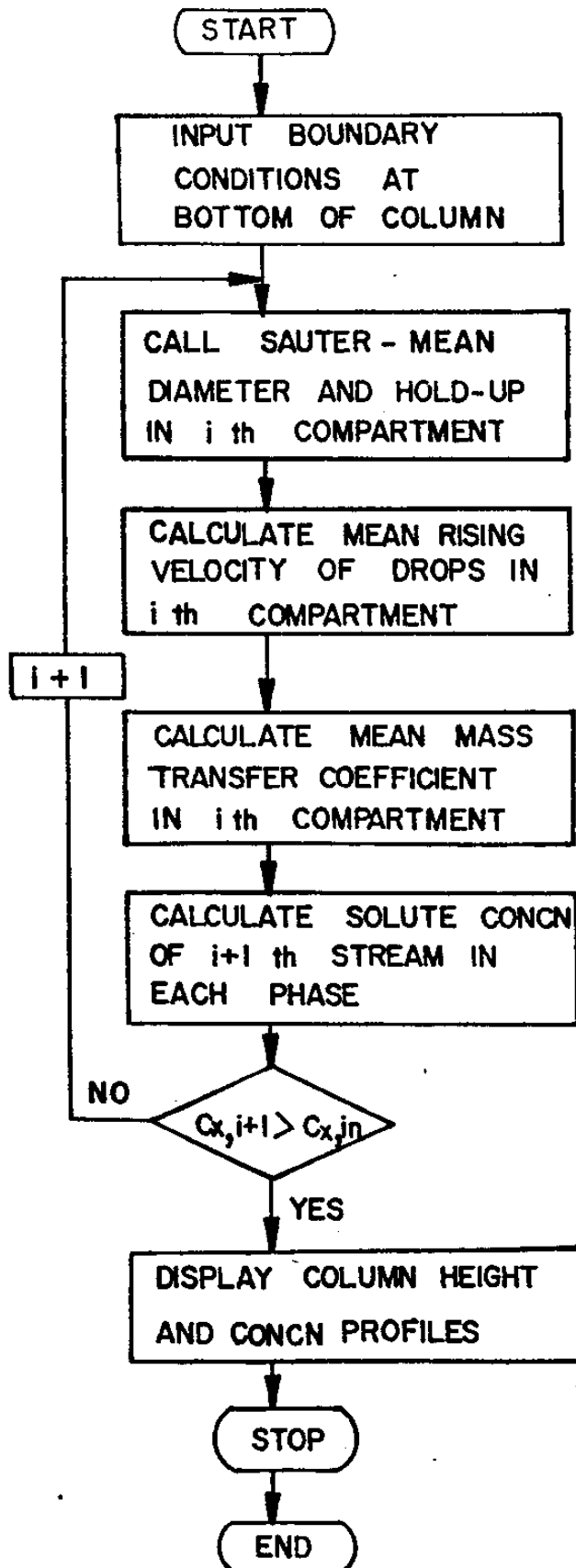


Fig. 1.34 Flow chart for calculation of concentration profile

## 액적의 상승속도

맥동이 가해지고 다공판이 존재하는 맥동 추출탑에서 액적의 상승속도를 이론적 혹은 실험적으로 결정한다는 것은 대단히 힘든 일이다. 이러한 액적의 상승속도를 규명하는데 있어서 통상 이용되는 방법이 맥동이 가해지고 다공판이 존재하는 단일 액적관에서 실험을 통하여 얻어진 결과들을 이용하거나 아니면 맥동 추출탑 내부의 액적분포와 분산상 체류량 값을 실험적으로 측정, 이론적으로 해석함에 있어서 액적의 상승속도를 음함수적으로 추정 그 최적 값을 선정하는 방법이 이용된다. 이러한 두 경우에 있어서 액적의 운동 경로는 거의 무시하고 단위 시간당 실제 축 방향에 대해 얼마만큼 상승했나 하는 것을 관찰 내지는 추정하여 그 상승속도로 대체하는데 실제 맥동 추출탑에서 용매추출이 일어날때 경로보다는 수용상대 유기상의 접촉시간이 중요하기 때문에 상기한 추정 방법은 큰 무리가 없다는 것을 알 수 있다.

본 연구에서는 액적의 상승속도를 단일 액적관을 통하여 얻어진 실험결과 식과 이 결과식을 액적분포 계산식에 대입, 단일 액적관과 실제 맥동탑의 기하학적 구조나 운전조건에 차이가 발생되는 오차를 최대한 배제할 수 있도록 맥동속도에 대한 회귀분석적 추적 방법을 채택하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

$$U_d = 2.38 d_i^{0.633} (c_c - c_d)^{0.636} (Af)^{0.6} \sigma^{-0.225} \quad (51)$$



## 분산상 분배기에서 액적들의 생성확률

Hozawa [17]의 실험에 의하면 Table 1.5 에서 보는 바와 같이 노즐 직경이 0.085 cm 이하에서는 분산상의 주입 속도가 증가하면 생성되는 액적 직경은 단순 감소하고 노즐 직경이 0.12 cm 보다 큰 경우에 있어서는 분산상의 주입속도가 증가하면 생성되는 액적의 직경은 증가하다가 감소한다. 그러나 어느 경우라도 노즐 직경이 증가하면 생성되는 액적크기는 증가한다.

Hozawa 의 실험으로 부터 우리는 액적생성에 대한 정성적인 측면을 다음과 같이 해석할 수 있겠다. 즉 분산상 액적 분배기에서 생성되는 액적들의 평균 크기는 분배기로 주입되는 분산상의 주입속도가 증가하면 감소되고 분배기에 뚫려있는 분배판 구멍이 작으면 작을 수록 생성되는 액적들의 평균 크기는 감소한다는 사실을 예측할 수 있다. 그러나 분산상의 주입 속도가 분배기 전면에 걸쳐 가해지는 힘이 균일하지 못하기 때문에 여기에서 생성되는 액적들의 크기 또한 균일하지 않을 것이고 이로 부터 액적생성 확률이 임의의 확률분포를 이룰 것으로 사료 된다. 더우기 분배기로 부터 배출된 액적들은 맥동탑 상방향으로 몇단의 다공판을 통과하면서 평형 액적크기 및 분포를 이룩하게 되는데 이를 주입 영역효과로 지칭한다. 따라서 본 연구에서는 이러한 주입 영역까지는 분산상 분배기 영역으로 간주하였으며 이 시점에서 액적들의 생성확률을 조사하기 위해 사진 촬영하였다. 사진 촬영으로 부터 관찰된 액적분포를 기존의 통계식으로 대변하기 위해 Normal, Log-Normal, Root-Normal, Gamma, Weibull, Gal-or distribution 식들과 실험으로 관찰된 액적분포를 상호 비교한 결과 Gamma

Table 1.5 Calculated Drop Size as Related to Nozzle Diameter and Velocity of Dispersed Phase Through Nozzle.

$d_o$	0.027	0.038	0.054	0.085	0.120	0.190	0.268	0.378	0.536
$V_o/V_o$									
0.2	0.267	0.299	0.337	0.391	0.439	0.493	0.574	0.644	0.723
0.3	0.250	0.284	0.325	0.387	0.442	0.502	0.601	0.682	0.774
0.4	0.157	0.206	0.242	0.325	0.411	0.496	0.604	0.686	0.813
0.5	0.079	0.118	0.170	0.263	0.362	0.467	0.601	0.709	0.838
0.6	0.064	0.090	0.131	0.207	0.297	0.415	0.574	0.701	0.851
0.7	0.055	0.076	0.112	0.187	0.261	0.377	0.540	0.682	0.851
0.8	0.050	0.072	0.102	0.173	0.244	0.354	0.507	0.652	0.821
0.9	0.046	0.066	0.096	0.164	0.235	0.337	0.469	0.614	0.770
1.0	0.044	0.063	0.095	0.159	0.227	0.319	0.439	0.580	0.711

$d_o$  = nozzle diameter (cm)  
 $V_o$  = Velocity of dispersed phase through nozzle (cm/sec)  
 $V_o$  = nozzle velocity producing the maximum interfacial area (cm/sec)  
 $dp$  = droplet size (cm)

distribution 식이 가장 적합한 식으로 나타났으며 여기에 사용된 상호 비교법은 chi-square test 를 이용하였다. Fig. 1.35와 1.36은 분산상 분배기 영역에서 생성된 액적들의 분포도로부터 Gamma distribution 식의 매개변수  $\alpha$  및  $\beta$ 를 확정시켜 운전변수인 맥동속도, 연속상 및 분산상의 공탐속도에 따른 변화를 조사한 것이다. 본 그림에서 보는 바와같이  $\alpha$  및  $\beta$ 는 맥동속도가 증가함에 따라 증가하였고 연속상의 공탐속도 증가에 따라서는  $\alpha$ 는 감소하고  $\beta$ 는 증가하는 추세를 나타냈으며 분산상 공탐속도를 증가시켰을 때에는  $\alpha$  및  $\beta$  모두 감소하는 양상을 나타냈다.

이러한 정성적인 측면을 토대로 분산상 분배기 영역에서 액적의 생성확률을 정량화 시킨 결과 Gamma distribution 식에서  $\alpha$ ,  $\beta$ 와 운전변수들과의 상호관계는 각각 다음과 같이 나타났다.

$$P(di) = \frac{\beta^{di} di^{\alpha} \exp(-\beta di)}{\Gamma} \quad (52)$$

$$\alpha = 1.343 \times 10^{-3} (Af)^{4.792} Vc^{-0.488} Vd^{-0.103} \quad (53)$$

$$\beta = 2.831 (Af)^{0.694} Vc^{0.080} Vd^{-0.124} \quad (54)$$

여기서  $Vc$  및  $Vd$ 는 각각 연속상의 공탐속도와 분산상의 공탐속도를 나타낸다.

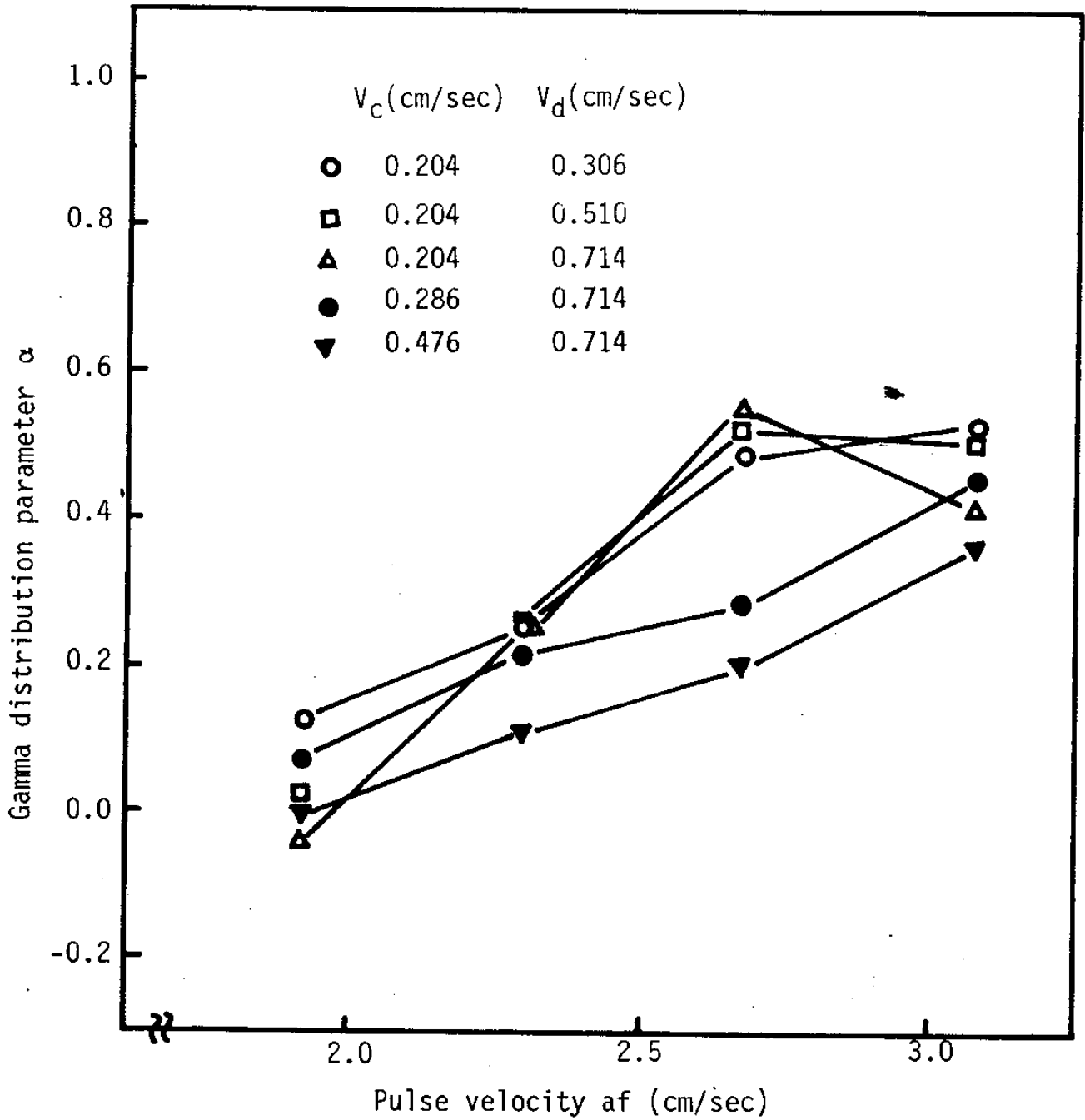


Fig. 1.35 Effect of pulse velocity on Gamma distribution parameter,  $\alpha$ .

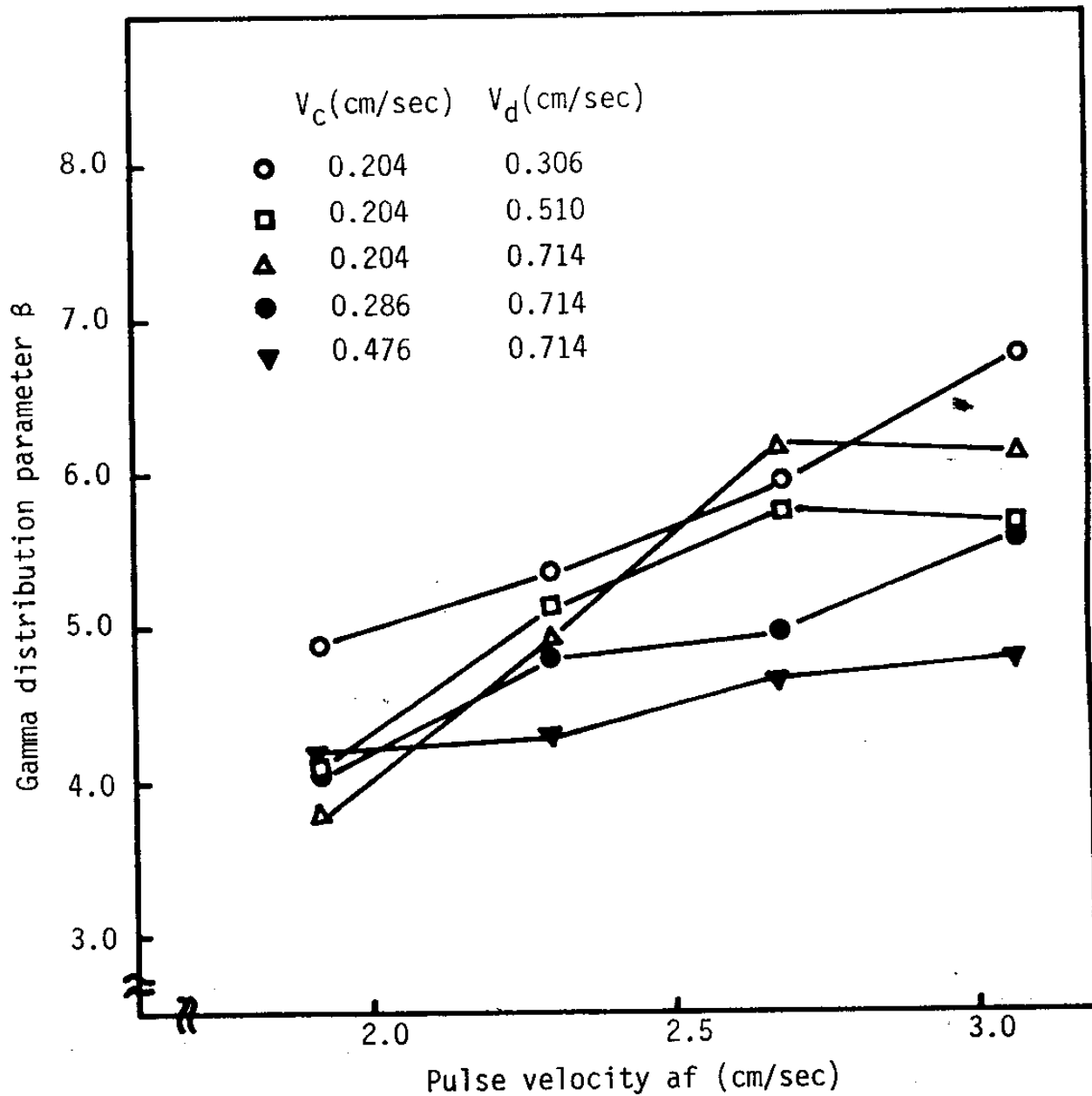


Fig. 1.36 Effect of pulse velocity on Gamma distribution parameter,  $\beta$

## 물질전달

단일액적관을 통한 물질전달 실험으로 부터 우라늄의 총괄 물질전달 계수는 다음식으로 부터 계산될 수 있다.

$$\frac{\pi}{6} di^3 \frac{dy}{dt} = \pi di^2 \text{Kod} (y^* - y) \quad (55)$$

식 (55)를 단일 액적관을 통과하는 단일액적의 체류시간  $\Delta t$  에 대해서 적분하면

$$\text{Kod} = - \frac{di}{6} \ln \left( \frac{y^* - y_2}{y^* - y_1} \right) / \Delta t \quad (56)$$

식 (56)을 우라늄 용매추출탑의 운전조건 (XM UO (NO)<sub>2</sub> - 30% TBP - 3N HNO<sub>3</sub>) 과 같은 조건을 유지하는 단일 액적관 실험에 적용시켜 다양한 수용상 우라늄 농도조건과 액적크기에 따라 조사한 결과 수용상 우라늄 농도와 액적크기에 대해서 다음과 같은 상관식을 얻었다.

$$\text{Kod} = 3.272 \times 10^{-3} \times di^{0.7006} \quad (57)$$

## 평형관계식

1981 년의 보고된 Purex 분배 계수 자료에 따르면 30% TBP + 70% n-Dodecane을 유기용매로 사용하고 질산 농도를 3N 로 했을때 유기상과 수용상내에서 우라늄 평형농도와 두상에 대한 분배계수 값은 Table 1.6 과 같다.

Table 1.6 Distribution data for uranyl nitrate.

$X_v$ (g/l)	$y$ (g/l)	De	$X$ (g/l)	$y$ (g/l)	De
0.01	0.2644	26.442	5.00	55.4700	11.094
0.02	0.5272	26.359	6.00	60.1110	10.018
0.03	0.7883	26.277	7.00	64.0150	9.145
0.04	1.0478	26.196	8.00	67.3620	8.420
0.05	1.3058	26.116	9.00	70.2750	7.808
0.10	2.5721	25.721	10.00	72.8400	7.284
0.20	4.9941	24.971	20.00	88.4310	4.422
0.30	7.2806	24.269	30.00	96.2960	3.210
0.40	9.4440	23.610	40.00	101.2700	2.532
0.50	11.4950	22.991	50.00	104.8000	2.096
0.60	13.4440	22.407	60.00	107.4600	1.791
0.70	15.2990	21.856	70.00	109.5600	1.565
0.80	17.0670	21.334	80.00	111.2700	1.391
0.90	18.7560	20.840	90.00	112.7000	1.252
1.00	20.3710	20.371	100.00	113.9100	1.139
2.00	33.4150	16.707	200.00	120.4400	0.602
3.00	42.7260	14.242	300.00	123.1400	0.410
4.00	49.8220	12.455	400.00	124.6200	0.312

상기한 Table 1.6 를 UCPC-1 코드에서 편리하게 사용할 수 있도록 수식화를 하면 다음과 같다.

$$0 < y \text{ (g/l)} < 72.8400 ;$$

$$x^* = 1.111253 \text{ E} - 02 + 2.914172 \text{ E} - 02 y + 1.342941 \text{ E} - 03 y^2 - 2.489965 \text{ E} - 05 y^3 + 3.673151 \text{ E} - 07 y^4 \quad (58)$$

$$72.8400 \leq y \text{ (g/l)} \leq 96.2960 ;$$

$$x^* = 19.22049 - 0.1594594 y - 7.347018 \text{ E} - 05 y^2 - 6.722178 \text{ E} - 05 y^3 + 9.940938 \text{ E} - 07 y^4 \quad (59)$$

$$96.2960 < y \text{ (g/l)} \leq 113.91 ;$$

$$x^* = 1076.879 - 11.82778 y - 8.655396 \text{ E} - 02 y^2 + 1.010018 \text{ E} - 03 y^3 \quad (60)$$

$$113.91 < y \text{ (g/l)} ;$$

$$x^* = -4261.321 + 37.0418 y \quad (61)$$

#### 라. UCPC-1 Code 검정 및 평가

UCPC-1 Code의 기본 모델식은 식 (29)와 식 (44)를 이용하였으며 프로그램에서 요구되는 맥동 추출탑 특성치들은 단일 액적관 예비실험과 분산상 분배기의 예비실험으로 부터 얻어진 식 (51), (52) 및



(57) 을 적용시켰고 수용상 및 유기상에 대한 우라늄 평형곡선식은 기존의 자료를 사용하였다.

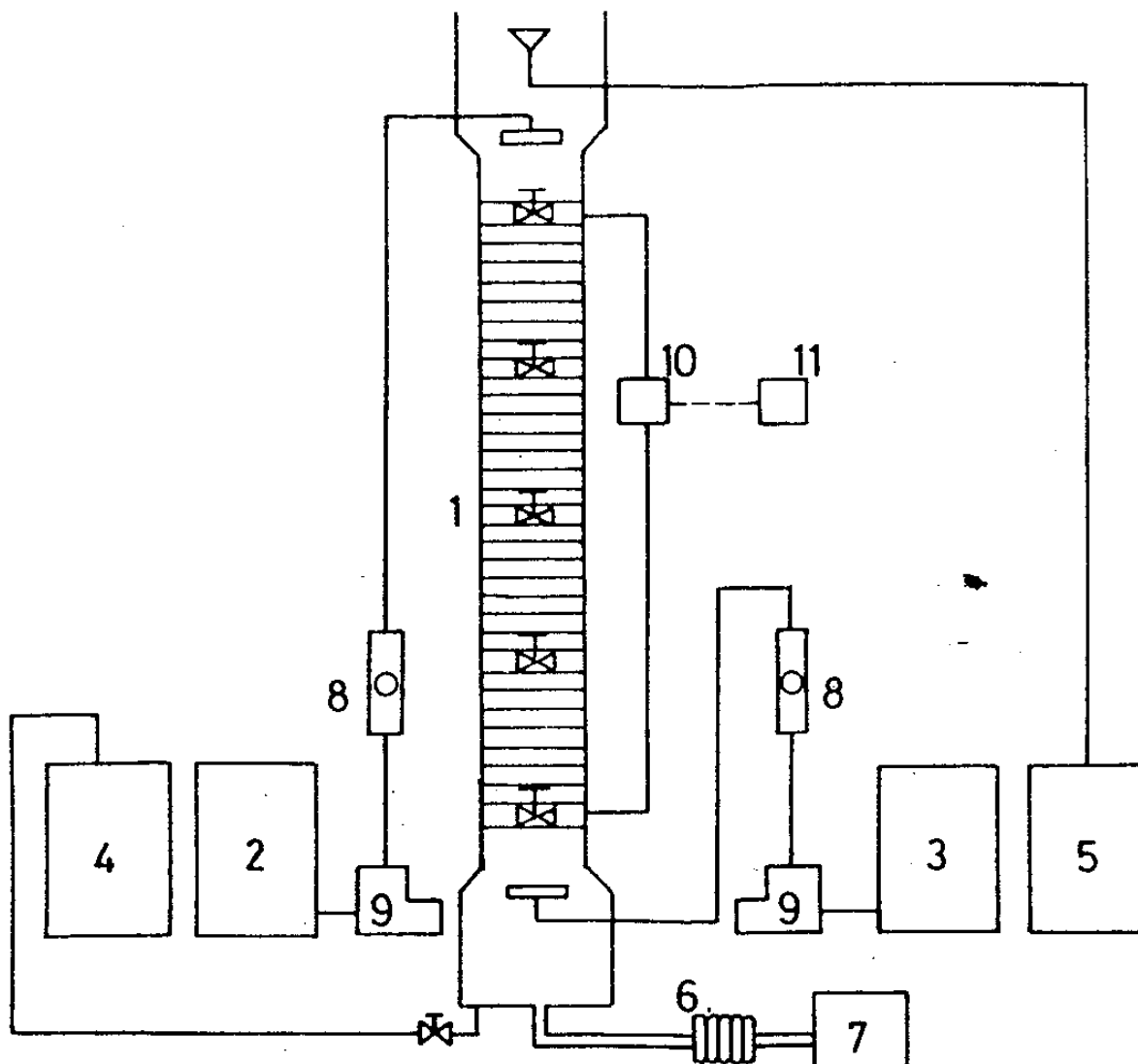
UCPC-1 Code 의 검정을 위하여 수행된 실험장치 및 방법과 그 결과들은 각각 다음과 같다.

### (1) 실험장치 및 방법

본 연구에서 사용한 장치도는 Fig. 1.37 과 같으며 액적분포 측정용 사진촬영 위치와 축 방향 분산상 체류량 체취구 위치는 Fig. 1.38 의 맥동탑 상세도에 나타낸 바와 같다. 직경 6.5 cm 의 유리관으로 구성된 맥동탑 유효 높이는 160 cm 이며 탑상부와 하부에는 맥동탑 운전상태의 정상상태 진입을 관찰하기 위한 압력자계를 부착하였다. 유효높이 160 cm를 구성하고 있는 4개의 40 cm 유리관들 사이에는 탑 높이에 따라 시료 채취와 사진 촬영을 위한 5 곳의 시료 채취구와 사진촬영시 관의 구배때문에 촬영된 액적들의 배율이 달라지지 않게 하기 위해서 원형의 평면유리관 tube connector 를 이용 밀봉 시켰다. 이때 평면유리의 직경은 10.5 mm 로서 이것은 인화과정에서 액적의 배율을 환산하는데 보정 상수로 사용된다.

Table 1.7과 1.8은 맥동 추출탑의 제원과 본 연구에서 수행한 운전 조건을 나타낸다.

상기한 운전조건하에서 실험방법은 다음과 같이 수행되었다. 우선 맥동탑 내부를 연속상으로 채운 후 맥동속도를 원하는 값에 맞추고 분산상을 주입하면서 정량 금액 펌프를 조절하여 원하는 유량으로 고정 시킨다. 맥동탑 상부의 upper disengagement section 에 발생하는 연속상과 분산상의 계면을 공기 주입형 압력자계로 계면위치를 측정



- |                                                    |                              |
|----------------------------------------------------|------------------------------|
| 1. 6.5cm pulsed perforated-plate extraction column | 3. Organic feed tank         |
| 2. Aqueous feed tank                               | 5. Organic storage tank      |
| 4. Aqueous storage tank                            | 7. Gear box and motor        |
| 6. Teflon bellows                                  | 9. Constant volume feed pump |
| 8. Rotameter                                       | 11. Recorder                 |
| 10. D/P cell                                       |                              |

Fig. 1.37 Schematic diagram of pulsed perforated-plate extraction column.

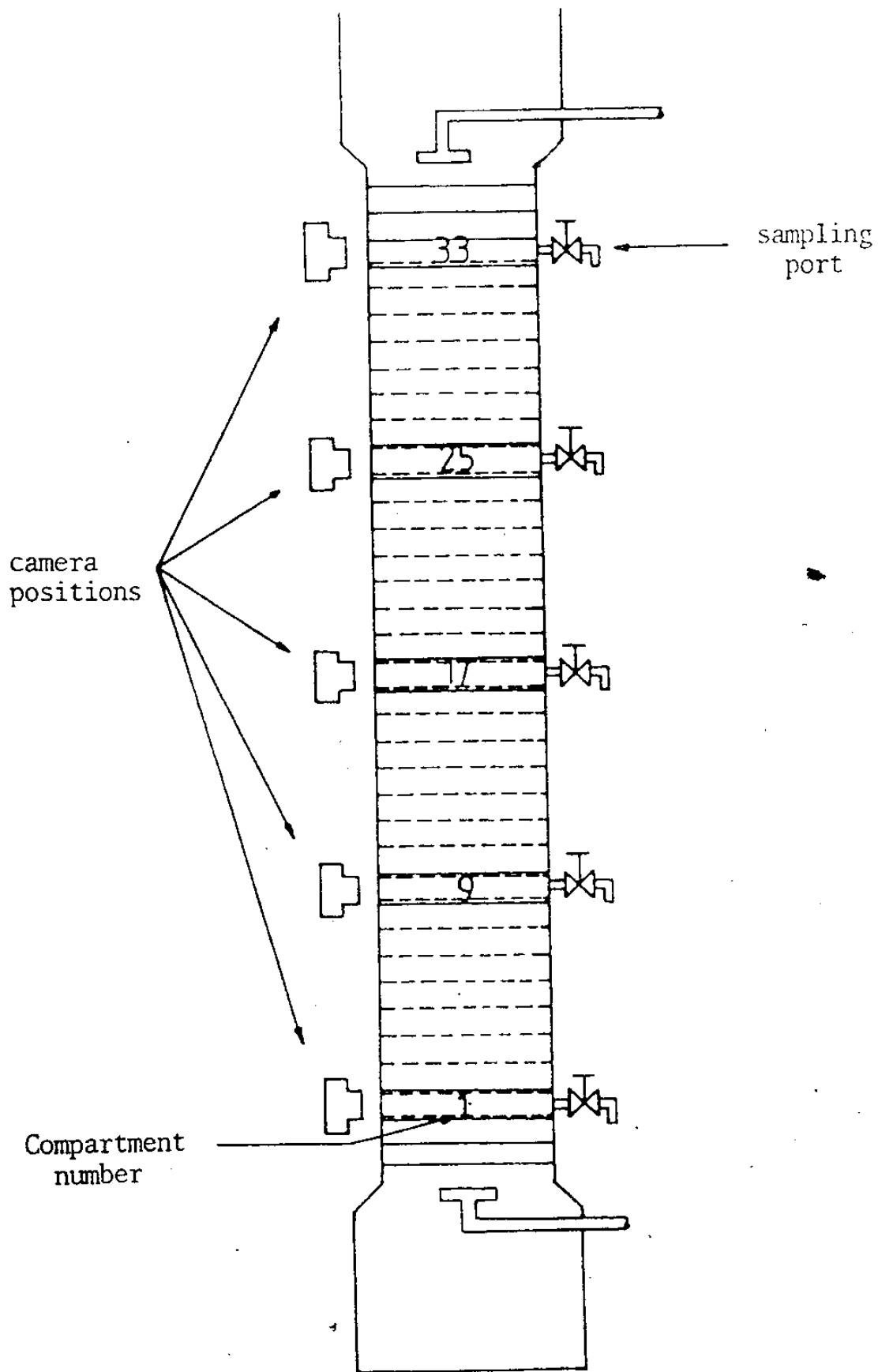


Fig. 1.38 Details of plate section, photographic position and sampling ports.

Table 1.7 Description of perforated-plate extraction column.



Table 1.8 Operating variable and its range.

Operating variable		Range
Amplitude	cm	2.86
Frequency	Hz	1
Aq. flow rate	l/min	0.2 - 0.4
Org. flow rate	l/min	0.7 - 1.4
U. concn. of Aq. in	g/l	46.95 - 210.14
Acidity of Aq. phase	N	3
Organic phase		30% TBP+70%-Dodecane

하고 계면조절은 P.I.D. 자동제어기로 제어한다. 맥동탑 유효높이의 하단과 상단에 연결된 압력차계로 부터 측정된 압력차에 의해 정상상태에 도달하였는지를 판단하게 되는데 이때 조업 상태가 정상상태에 도달하면 측정된 압력차 값이 운전시간의 경과에도 불구하고 일정한 값을 유지하며 정상상태 도달 시간은 약 30분 내외이었다. 맥동탑 조업이 정상상태에 도달하면 각 collar 에 부착된 평면 유리를 통하여 액적사진을 촬영한다. 사진촬영은 1,9,17,25,33 compartment 에 위치한 10.5 mm 의 평면 유리를 통하여 각 조업조건에서 맥동의 upstroke 와 downstroke 순간에 각 한장씩 두장을 찍었다. 그리고 이때 평면 유리 중심은 다공판으로 부터 15 mm 높이에 위치하였다. 촬영에 사용된 사진기는 Nikon FM2 35 mm 에 f/2 55 mm Micro lens 와 50 mm 길이의 extension tube 를 부착하여 사용하였다. 그리고 flash 는 Metz Mecablitz 45 e 24 가 사용되었다. 촬영조건으로 shutter speed 는 1/200 초로 고정시켰으며 노출은 각 조업조건에 따라 f/16-f/32 로 변화시켰다. 그리고 사용된 film 은 ASA 125 Kodak plus-X 흑백 film 이었다.

사진은 8 인치 x 10 인치로 확대 인화하였는데 이것은 대략 실제 크기의 13~15 배 확대된 것으로서 사진에서 나타나는 액적의 수는 실제 직경 10.5 mm 원안에 200~500 개 정도였다. 인화된 사진에서 액적크기는 2 mm 간격으로 구간을 나누어 액적갯수를 헤아렸다.

측 방향 분산상 체류량은 각 collar 에 부착된 시료 채취구로 부터 혼합상을 100 ml mass cylinder 로 채취하여 측정하였다. 이때 시료

채취는 맥동탑 상부로 부터 하부로 내려오면서 3 번 연속 채취하였는데 이때 한번의 시료 채취량은 약 70~95 ml 이고 3번 측정치의 대수 평균을 축방향 분산상 체류량의 대표 값으로 하였다. 축방향 분산상 체류량의 측정치 신뢰도는 맥동속도가 낮을 때 약 10%의 오차를 나타냈고 맥동속도의 증가에 따라 그 오차는 5% 이내로 줄어들었다. 분산상 체류량 측정이 끝나면 수용상과 유기상을 분리하여 우라늄 농도를 측정하였는데 이때 사용된 우라늄 농도 분석 방법으로는 우라늄 농도가 클 때에는 밀도 측정치에 의한 농도 환산법을 적용시켰고 우라늄 농도가 낮을 때에는 비색분석법을 이용 우라늄 농도를 측정하였다.

## (2) 결과 및 고찰

맥동 추출탑에 있어서 운전조건에 따라 축 방향 분산상 체류량의 분포가 맥동속도, 수용상과 유기상의 물리적 특성, 다공판 상태 등에 따라 다양하게 나타나는 것이 사실이다. 예를 들면 Fig. 1.39 에서 보는 바와 같이 수용 연속상인 경우 예멀전 운전 영역에서 수용상으로 부터 유기상으로 용질의 추출될때 탑하부로 부터 상부로 진행함에 따라 분산상 체류량이 감소하는 형태를 나타내고 유기상으로 부터 수용상으로 용질이 역추출되는 경우에는 탑상부로 부터 하부로 진행함에 따라 분산상 체류량이 감소하며 물질전달이 일어나지 않는 경우에는 탑 중간부위에서 지역 분산상 체류량 값이 최대를 나타내는 형태로 나타났다. 이러한 축방향 분산상 체류량 분포의 변화는 수용상과 유기상의 밀도차 및 주어진 맥동속도에서 유체들의 물리화학적 특성 변화에 의해 야기되는 액적상승 속도 변화에 기인하는 것으로 사료되었다. 지금까지 발표된 코드들에 있어서 축방향 분산상 체류량을 계

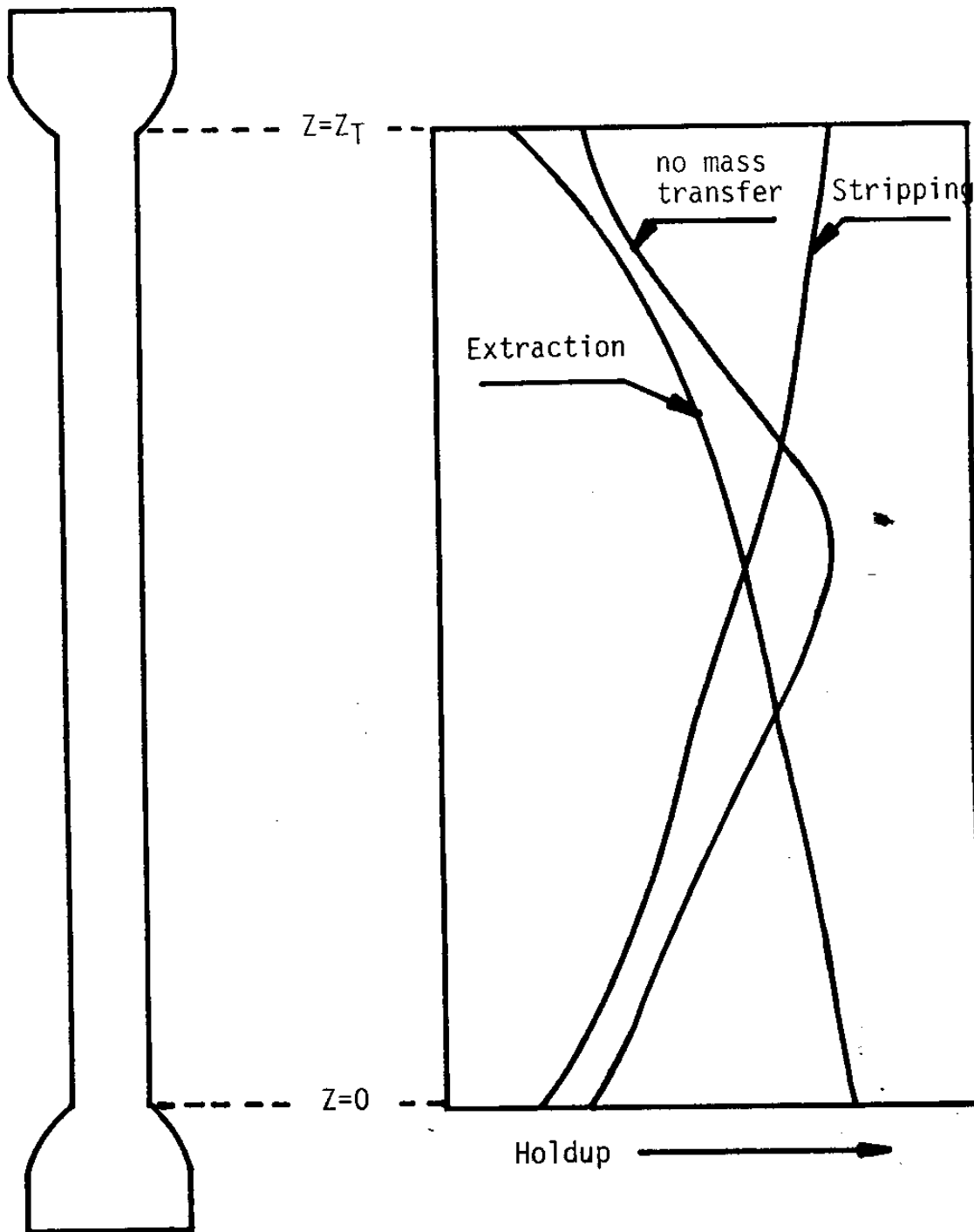


Fig. 1.39 Axial hold-up profile in each case of extraction, stripping, and no mass transfer operations.

산할 수 있는 기능은 거의 없으며 실제로 분산상 체류량을 계산한다 할지라도 이러한 여건 변화에 따른 체류량 분포의 변천을 추적할 수 있는 유연성을 기대하기란 상당히 어렵다. 그러나 본 연구에서 개발된 UCPC-1 코드에서는 주어진 운전조건에서 액적 상승 속도를 계산하는데 있어서 액적크기와 축방향 높이에 따른 수용상과 유기상 사이의 밀도차를 충분히 고려할 수 있고 분산상 분배기에서 생성되는 액적 크기별 생성확률을 경계조건으로 사용하기 때문에 이러한 축방향 분산상 체류량 분포의 다양성에 유연성을 가지고 대처할 수 있다는 장점을 지닌다.

Fig. 1.40 은 유기상 공탑속도가 0.714 cm/sec, 수용상 공탑속도가 0.286 cm/sec, 맥동속도가 2.68 cm/sec 및 2.30 cm/sec 일때 3N HNO<sub>3</sub>-30% TBP 계에서 우라늄의 용매추출이 일어나지 않을때 UCPC-1 코드에 의해 계산된 축방향 분산상 체류량의 분포와 실험으로부터 측정된 축방향 분산상 체류량 분포를 상호 비교한 것으로 계산치와 실험치가 상호 잘 일치함을 볼 수 있다.

한편 Fig. 1.41은 수용상 및 유기상의 공탑속도들을 0.286 cm/sec, 0.714 cm/sec로 각각하고 맥동속도를 2.68 cm/sec 로 했을때 탑 높이 1.2 m 지점에서의 액적분포도를 UCPC-1 코드에서 계산된 값과 사진촬영에 의해 측정된 실험치를 상호 비교한 것으로 맥동이 가해지고 다공판군이 장진된 단일 액적관에서 측정된 액적들의 상승속도와 분배기에서 생성되는 액적 생성확률만으로 축방향 액적 분포도를 UCPC-1 코드에서 계산했을 때 그 타당성을 부여해도 좋을음을 보이고 있다.

Fig. 1.31 및 1.32 의 계산순서에 따라 프로그램된 UCPC-1 코드를



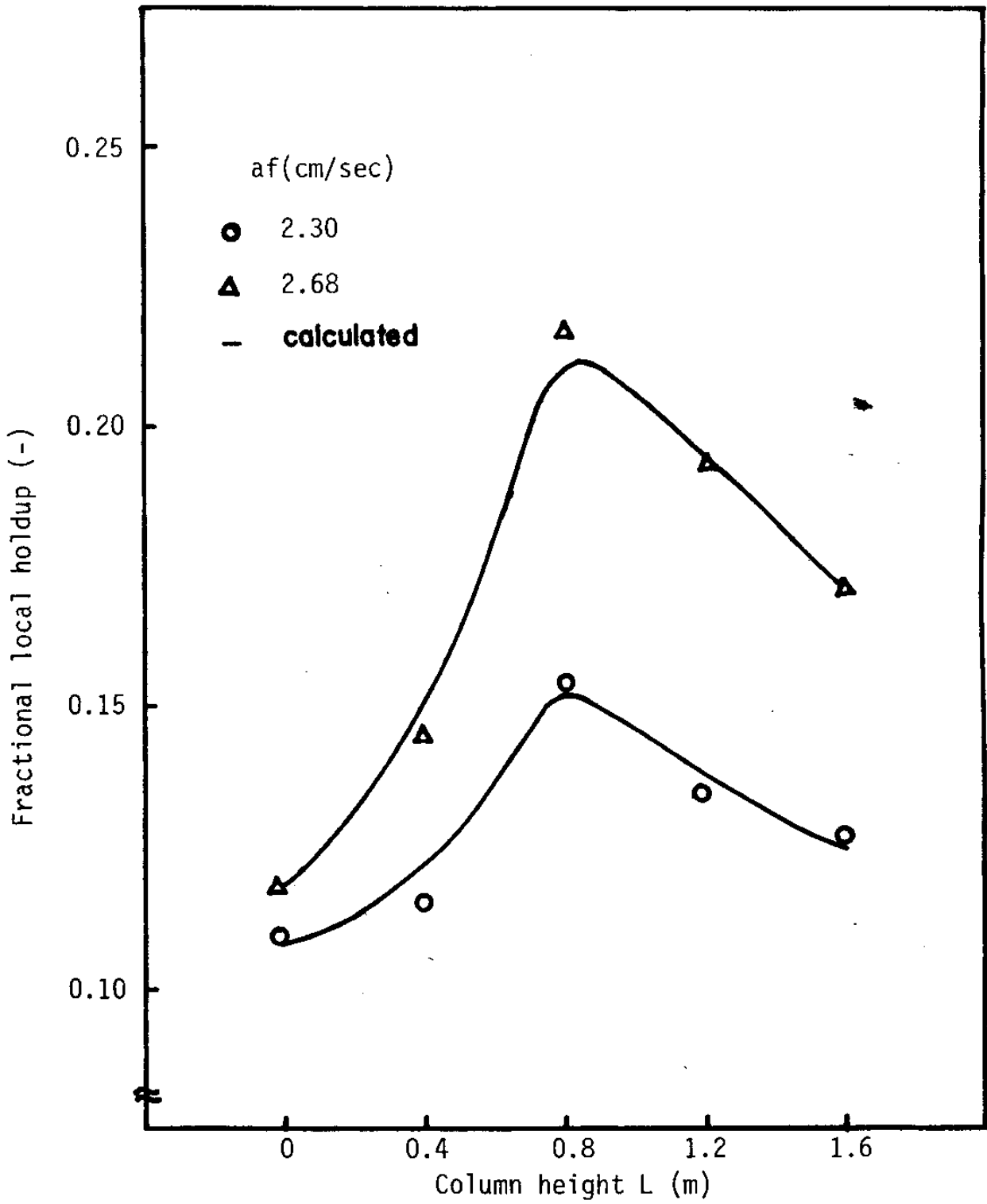


Fig. 1.40 Effect of column height on local holdup at  $V_c=0.286$  cm/sec,  $V_d=0.714$  cm/sec.

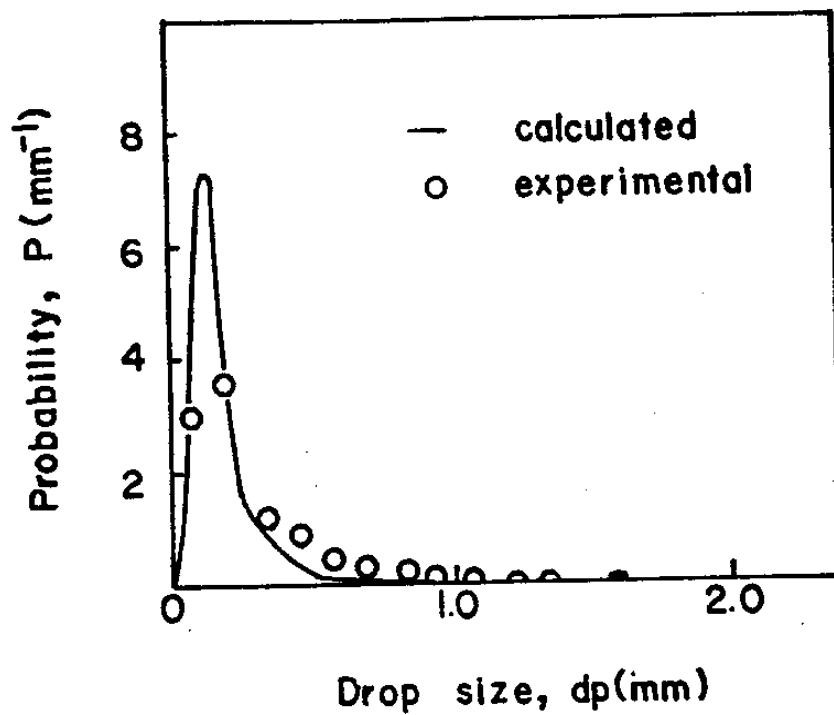


Fig. 1.41 Comparison between calculated and experimental drop size distributions

이용 두상에 대한 축방향 농도분포를 계산함에 있어, 앞서 언급한 바와 같이 수용 연속상에 대해서는 분산 모델을 적용시켰고 유기 분산상에 대해서는 피스톤 흐름 모델을 적용시켰으며 경계조건 적용은 탑하부에서 상부로 계산방향을 진행시켰다. 일반적으로 경계조건 적용 방식에 있어서 계산시동을 탑상부에서 하부로 내려오면서 단계적 계산을 취하는 경우와 그 반대로 하는 경우가 있는데 전자의 경우는 역추출시 이 방법을 택하는 것이 보다 유리하고 후자의 경우는 추출시 이 방법을 택하는 것이 유리하다. 왜냐하면 고농도부에서의 축방향에 대한 농도분포곡선은 대단히 큰 경직성을 나타내 거의 선형형태로 나타나기 때문에 주어진 운전조건과 탑처리 용량하에서 요구되는 맥동탑 높이를 확정짓는데 보다 오차를 줄일 수 있는 장점을 지닌다.

Fig. 1.42는 UCPC-1 코드의 타당성을 확인하기 위해서 Table 1.8에 나타난 운전 조건하에서 수용상 우라늄 주입농도를 210.74 g/l 와 155.76 g/l 두 경우로 했을때 UCPC-1 코드에 의해 계산된 결과치와 실험치를 상호 비교한 것으로 두경우 모두 만족할 만한 결과를 나타내주고 있다.

이상의 결과들을 근간으로 용매추출탑에서 추출 효율을 알기 위해 이론단 높이 (H.T.U)를 본 실험 조건에서 구하면 아래와 같다. 이때 사용된 유기상은 3N 질산용액으로 예비 접촉시켜 질산농도 3N 에 대해서 이미 평형관계에 도달 하도록하여 사용하였으며 용매추출에 의한 두상사이의 부피 변화는 없다는 가정을 도입한다.

우라늄의 평형곡선이 우라늄 농도가 낮은 영역에서는 거의 직선을 나타내고 있으므로 이론단수 (N.T.U)를 구할때 이농도 범위에서는

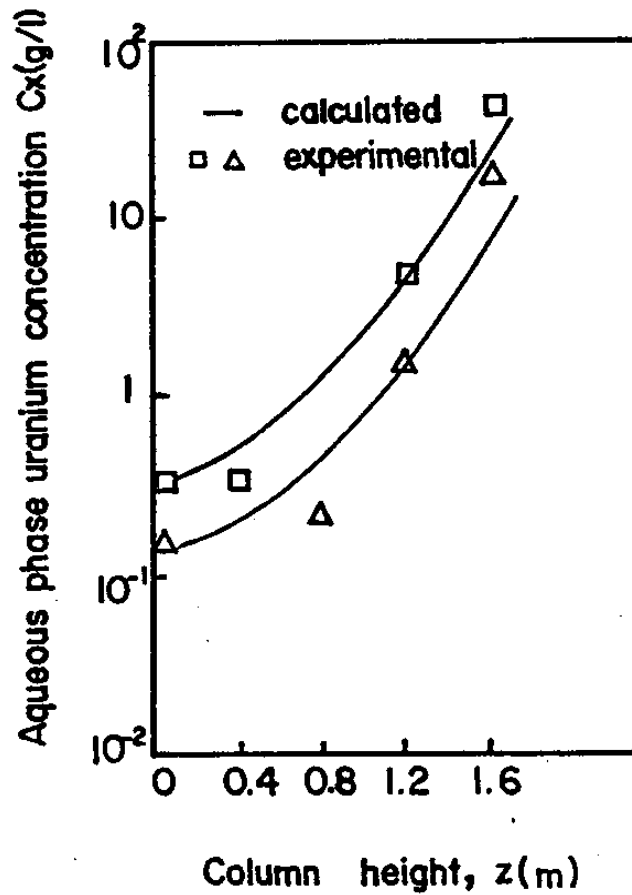


Fig. 1.42 Comparison between calculated and experimental uranium-concentration profiles (□:  $C_{in}=210.74\text{g/l}$ ,  $\Delta$ :  $C_{in}=155.76\text{g/l}$ )

Colburn 이 제시한 식을 사용하고 우라늄 농도가 큰 영역에서는 수치 해석적 적분을 사용하기로 한다.

본 연구에서 수행한 실험조건이 수용상 주입농도가 210.74 g/l이고 맥동속도가 2.68 cm/sec, 수용상 주입속도가 0.4 l/min, 그리고 유기상대 수용상의 유량비를 3.5/1로 했을때 수용상 잔사류쪽의 우라늄 농도가 0.360 g/l 로 나타났다. 이 결과로 부터 평형곡선을 수용상에서의 농도가 2.0 g/l 까지는 직선적으로 보고 colburn 식을 사용 N.T.U를 구하고 그 이상의 농도에서는 수치해석적 적분에 의해 N.T.U를 산출하였는데 그 방법은 다음과 같다.

#### 회농도 지역 ( $X \leq 2.0$ g/l)

$$M = 2/0.360 = 5.556$$

$$P = 0.4/(1.4 \times 20.5) = 0.0139$$

Colburn 식에 의해

$$\begin{aligned} \text{N.T.U.} &= \frac{\ln [M(1-P)+P]}{1 - P} = \frac{\ln [5.556 (1-0.0139) + 0.0139]}{1 - 0.0139} \\ &= 1.73 \end{aligned}$$

#### 고농도 지역 ( $X > 2.0$ g/l)

수용상의 우라늄 농도가 2.0 g/l 이상인 지역에서 이론단수를 규명하기 위해 Simpson 법칙을 이용 다음과 같이 수치해석적 적분을 하였다.

X	X	y [1/(X-X <sub>0</sub> )]	h	S=(h/3) (y <sub>1</sub> +4y <sub>2</sub> +y <sub>3</sub> )
2	0.021	0.5053		
6	0.060	0.1683	4	1.706
10	0.105	0.1011		
15	0.175	0.0675	5	0.703
20	0.240	0.0506		
30	0.350	0.0337	10	0.702
40	0.450	0.0253		
70	0.900	0.0145	30	0.934
100	1.360	0.0101		
150	3.000	0.0068	50	0.707
200	6.000	0.0051		
205.37	6.100	0.0050	5.37	0.053
210.74	6.300	0.0049		
				$\Sigma S = 4.81$

따라서 구간 2 g/l~210.74 g/l에서는 N.T.U.가 4.81을 나타낸다.  
희농도 지역과 고농도 지역에 걸친 N.T.U. 합은

$$N.T.U. = 1.73 + 4.81 = 7$$

맥동탑 총 높이가 1.6 m 이므로 이론단수 7 이 갖는 한단의 높이  
H.T.U. 는 다음과 같다.

$$H.T.U. = 1.6/7 = 0.23 \text{ m}$$

한편 McCabe-Thiele 작도에 의해 얻어지는 이론단 상당높이 (H.E.T.S.)는 수치 해석적 적분에 의해 얻어지는 이론단 높이 (H.T.U.) 와 다음과 같은 관계를 지닌다.

$$H.E.T.S. = H.T.U. \times \frac{\ln (1/P)}{1 - P}$$

그런데 여기서 추출계수 P 는 희농도 영역과 고농도 영역에서의 평형곡선 평균 기울기를 사용해서 재계산 하여야 하며 본 실험조건에서 얻어진 평균 기울기 9.4 로 하였을때

$$P = 0.4/(1.4 \times 9.4) = 0.0304$$

따라서

$$H.E.T.S. = 0.23 \times \frac{\ln (1/0.0304)}{1-0.0304} = 0.83 \text{ m}$$

이론단 상당높이 H.E.T.S. = 0.83 m 를 기준으로 본 연구에서 수행한 맥동 추출탑에 대한 이론단수를 계산하면  $1.6/0.83 = 1.9$  단에 해당하는 높이로 실제 McCabe-Thiele 작도에 의해 나타낸 Fig. 1.43 과 비교하면 아주 유사한 결과를 나타낸다.

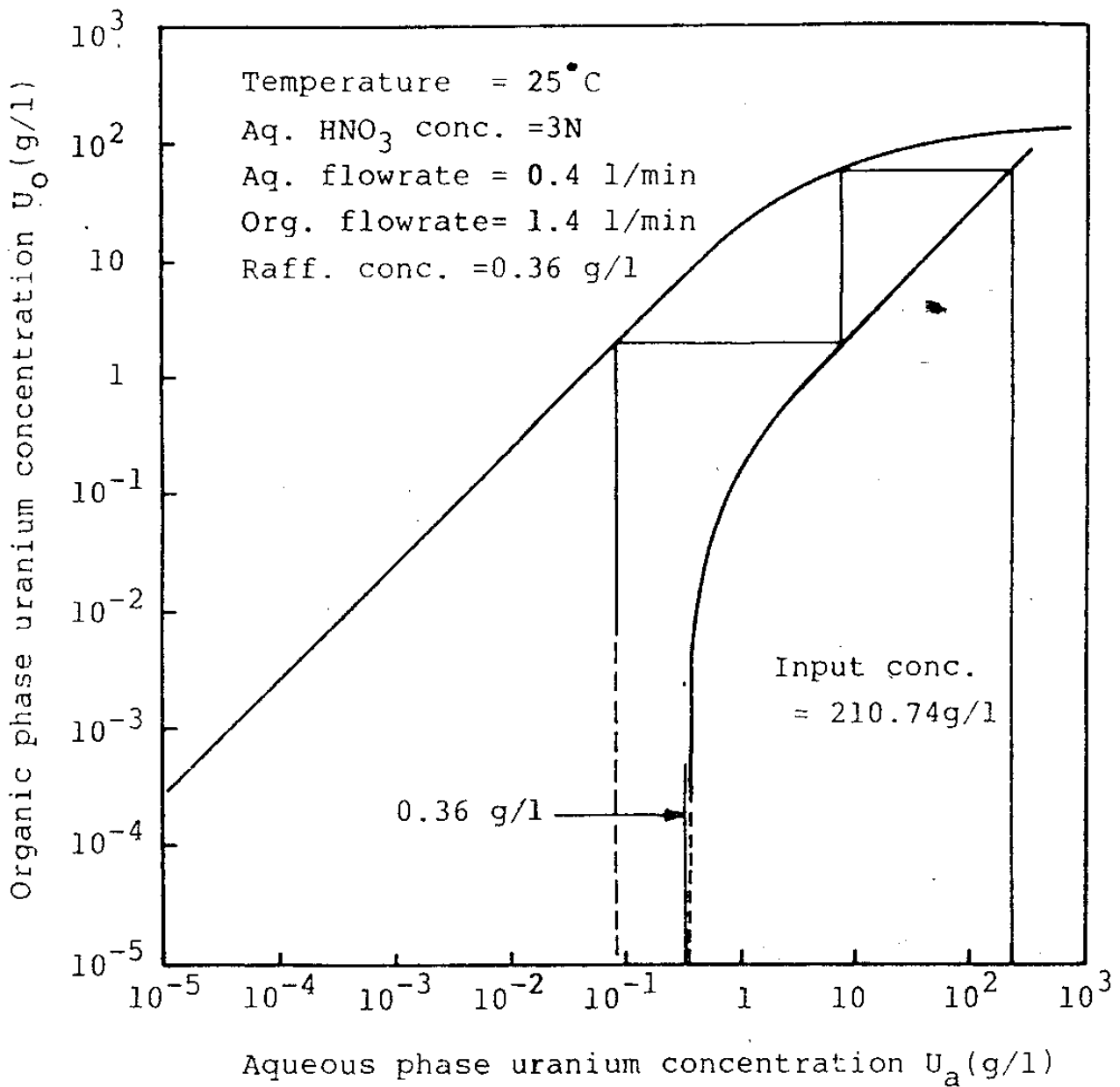


Fig. 1.43 Operating diagram of uranium extraction at input uranium conc. = 210.74 g/l.



#### 4. 결 론

우라늄 정제 공정 연구를 통해 중수로용 핵연료 가공 공장에서 발생하는 우라늄 스크랩의 발생원별 발생량 및 배소특성을 조사하여 처리방안을 제시하였으며 용매 추출장치의 computer code 를 개발하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 중수로용 핵연료 가공 공장에서 발생하는 우라늄 스크랩의 배소 특성을 연구하여 우라늄 스크랩의 효율적 처리를 위한 최적 조업 조건을 제시 하였다.
- 상기 결과를 이용 기존 변환시설에 중수로용 가공공장에서 발생하는 우라늄 스크랩을 처리할 수 있는 산화토와 배소토를 제작 하였다.
- 단일 액적관을 통한 액적 상승속도 실험과 분산상 분배기에서 생성되는 액적들의 생성확률 기초 실험만으로 어떠한 용매 추출 계도 적용되는 UCPC-1 코드를 개발 하였다.
- UCPC-1 코드는 주어진 운전 조건과 범위내에서 요구되는 맥동 추출탑 높이를 추정할 수 있으며 맥동 추출탑 축방향 액적 분포와 우라늄 농도 분포를 계산 할수 있다.

## 참 고 문 헌

1. Mitchell, A.D., ORNL-TM-6565 (1979)
2. Gonda, K., et al., PNCT 841-79-26 (1979)
3. Gonda, K. and T. Matsuda, J. Nucl. Sci. and Tech., 23, 883 (1986)
4. Petrich, G., et al., I. Chem. Eng. Symposium Series, 88, 247 (1985)
5. Shin, Y.J., H.W. Chiang and S.Vijayan, Proc. 35th Canadian Chem. Eng. Conf., 2, 83 (1985)
6. Shin, Y.J., D.Y. Chung, H.S.Park, and I.S.Suh, Proc. World Congress III of Chem. Eng. in Tokyo, Japan, 2, 743 (1986)
7. Kim, K.W., Y.J.Shin, J.H. Yoo, and H.S.Park, in Chemical Separations Vol. II, ed. C.Judson King and J.D. Navratil, P. 367, Litarvan Literature, Denver (1986)
8. Shengen, Hu and R.C. Kintner, AIChE J., 1(1), 42 (1952)
9. Klee, A.J. and R.E. Treybal, AIChE J., 2(4), 444 (1956)
10. Lehrer, I.S., AIChE J., 26(1), 170 (1980)
11. Elzinga, E.R. and J.T. Banchemo, AIChE J., 7(3) 394 (1961)
12. Skelland, A.H.P. and R.M.Wellock, AIChE J., 11(4),491(1964)
13. Coulaloglou, C.A. and L.L. Tavlarides, Chem. Eng. Sci., 32, 1289(1977)
14. Danckwerts, P.V., Chem. Eng. Sci., 8, 93 (1958)

15. Miyauchi, T. and T. Vermeulen, I & EC Fund., 2, 113 (1963)
16. Damkohler, G., "Der Chemie Ingenieur", 3, part 1, 336(1937)
17. Hozawa, M. and T. Tadaki, Kagaku Kogaku, 37, 827 (1973)

부 록 A

UCPC-1 컴퓨터 프로그램

```
PROGRAM DSC(INPUT,OUTPUT,TAPE3=INPUT,TAPE6=OUTPUT)
DIMENSION D(20),V(20),Z(9,20),PDBP(20),XN(20),XNI(5,20,20)
READ(1,1)DRHO,A,F,SIGMA
READ(5,2)(D(K),K=1,20)
READ(3,20)UC,UD,VFB
10 FORMAT(4E10.4)
20 FORMAT(F,10.4)
30 FORMAT(5E10.4)

ALPHA=0.001343*(A**F)**4.752*UC*(-.461)*UD**(-.215)
BETA=0.001*(A**F)**4.654*UC*(.1*UD**(-.224)
A1=-.00745(5*ALPHA
A2=.000028*ALPHA*ALPHA
A3=-.0050859*ALPHA**3
A4=-.0000003*ALPHA**4
A5=-.00000006*ALPHA**5
GAMMA=1+A1+A2+A3+A4+A5
DO 40 K=1,20
PDBP(K)=BETA*(ALPHA*(D(K)**.2)**ALPHA*.X*(-BETA*
D(K)**.1)/GAMMA
40 CONTINUE
DO 50 K=1,20
XN(K)=VFB*10*PDBP(K)*0.2/(0.24/6.*D(K)**3)
50 CONTINUE

XK=1
XI=10
DO 60 K=1,20
V(K)=XK*(D(K)**.2)*DRHO*(A**F)**XI/(SIGMA**20)
WRITE(1,10)V(K)
FORMAT(10Y,1E10.4)
60 CONTINUE
DO 70 IT=1,9,1
DO 80 K=1,20,1
Z(IT,K)=V(K)*IT
WRITE(5,20)Z(IT,K)
FORMAT(10Y,1E10.4)
80 CONTINUE
90 CONTINUE
DO 100 IT=1,9,1
DO 110 K=1,20,1
IF(Z(IT,K)-.1)12,13,14
12 IF(Z(IT,K)-.2)15,16,17
13 IF(Z(IT,K)-.3)18,19,20
14 IF(Z(IT,K)-.4)21,22,23
15 IF(Z(IT,K)-.5)24,25,26
16 IF(Z(IT,K)-.6)27,28,29
17 IF(Z(IT,K)-.7)30,31,32
18 IF(Z(IT,K)-.8)33,34,35
19 IF(Z(IT,K)-.9)36,37,38
20 IF(Z(IT,K)-1)39,40,41
21 IF(Z(IT,K)-1.1)42,43,44
22 IF(Z(IT,K)-1.2)45,46,47
23 IF(Z(IT,K)-1.3)48,49,50
24 IF(Z(IT,K)-1.4)51,52,53
25 IF(Z(IT,K)-1.5)54,55,56
26 IF(Z(IT,K)-1.6)57,58,59
27 IF(Z(IT,K)-1.7)60,61,62
28 IF(Z(IT,K)-1.8)63,64,65
29 IF(Z(IT,K)-1.9)66,67,68
30 IF(Z(IT,K)-2)69,70,71
```

```

      P=30748 UCRG(1)=INPUT,OUTPUT,TAP 1=INPUT,TAP 2=OUTPUT)
      DIMENSION Z(34),CY(1),CX(1),SMD(34),UCRG(24),
      *PHI(1),DPHI(24),DDPHI(24),XKRN(24),UMK(24),CX*(34),
      *X(34),Y1(24),Y2(24),X4(1),X(1),X(34),EX(34)
      READ(5,1001)(I(1),I=1,4)
      FORMAT(10I1,4)
      DRHO=0.2
      A=1.1
      F=1.0
      SIGMA=1.0
      DZ=1.0
      CY(1)=1.0
      CX(1)=1.0
      HD=1.0
      EPS=1.0
      S=1.0
      CD=0.5
      UAQ=1.0
      DO 1001 I=1,34
      SMD(I)=1.0-0.739-0.2286*Z(I)/100.-0.3486448*(Z(I)/100.)**2.+
      *1.0787957*Z(I)/100.**3.+0.1121294*(Z(I)/100.)**4.
      WRITE(6,202)SMD(I)
1002 FORMAT(1X,F10.4)
1003 CONTINUE
      DO 1002 I=1,34
      UCRG(I)=14.0*(SMD(I)/10.)**0.625*DRHO**0.63*(A*F)**0.6/
      *(SIGMA**0.25)
      WRITE(6,203)UCRG(I)
1003 FORMAT(11X,F10.4)
1004 CONTINUE
      DO 1002 I=1,34
      PHI(I)=0.67274+0.29*3985*Z(I)/100.-0.348855*(Z(I)/100.)**2.-
      *0.044488*(Z(I)/100.)**3.
      WRITE(6,204)PHI(I)
1004 FORMAT(2X,F10.4)
1005 CONTINUE
      DO 1003 I=1,34
      DPHI(I)=0.1363989-0.09771*Z(I)/100.-0.1022494*(Z(I)/100.)**2.
      DDPHI(I)=-0.09771-0.2042908*Z(I)/100.
      WRITE(6,205)DPHI(I),DDPHI(I)
1005 FORMAT(1X,2E10.4)
1006 CONTINUE
      DO 1004 I=1,34
      EX(I)=0.877*(HD/100.)/EPS*(S/CD)**0.657*
      *(UAQ/100.+2.*A*F*(1.-PHI(I)))**50.
      WRITE(6,206)EX(I)
1006 FORMAT(22X,F10.4)
1007 CONTINUE
      DO 1005 I=1,34
      X1(I)=UCRG(I)/PHI(I)
      X2(I)=UAQ/(1.-PHI(I))
      X3(I)=2.*EX(I)/(1.-PHI(I))
      X4(I)=PHI(I)/(1.-PHI(I))
      X5(I)=EX(I)/(1.-PHI(I))
      WRITE(6,207)X1(I),X2(I),X3(I),X4(I),X5(I)

```

```

107 FORMAT(IX, E10.4)
108 CONTINUE
XKDM(I)=1.9E-08-0.8*CX(I)**1.7E-06/(SMD(I)/10.)**0.524
CMK(I)=6.0* XKDM(I)/(SMD(I)/10.)
CX(I)=1.111253E-02+2.914172E-02*CY(I)+1.342941E-03*
*CY(I)**2-1.409958E-05*CY(I)**3.+5.678151E-07*CY(I)**4.
CY(I)=UDRG(I)*CY(I)/UDRG(I)-DMK(I)*PHI(I)*
*(CX(I)-CX(I-1))*DZ/UDRG(I)
AA1=EX(I)/DZ**2.+UAQ/DZ
AA2=CMK(I)*PHI(I)
CX(I)=CX(I-1)-AA2/AA1*(CX(I-1)-CX(I))
DO I=1,34
WRITE(6,230)CX(I),CY(I)
109 FORMAT(IX, E10.4)
XKDM(I)=1.9E-08-0.8*CX(I)**1.7E-06/(SMD(I)/10.)**0.524
CMK(I)=6.0* XKDM(I)/(SMD(I)/10.)
AA3=EX(I)/DZ**2.+UAQ/DZ
AA4=2.0*EX(I)/DZ**2.+UAQ/DZ
WRITE(6,201)XKDM(I),CMK(I)
210 FORMAT(2IX, E10.4)
IF(CY(I)-72.04)GOTO 501,501
501 IF(CY(I)-56.296)GOTO 2,2,502
502 IF(CY(I)-313.91)GOTO 4,4,503
503 CX(I)=1.111253E-02+2.914172E-02*CY(I)+1.342941E-03*CY(I)**2.-
*1.409958E-05*CY(I)**3.+5.678151E-07*CY(I)**4.
WRITE(6,220)CX(I)
220 FORMAT(1X, E10.4)
GO TO 600
504 CX(I)=19.22040E-02+1.94594*CY(I)+7.347016E-05*CY(I)**2.-
*6.722178E-05*CY(I)**3.+9.949938E-07*CY(I)**4.
WRITE(6,221)CX(I)
221 FORMAT(1X, E10.4)
GO TO 600
505 CX(I)=1.76.879-11.62778*CY(I)-8.655396E-02*CY(I)**2.+
*8.947158E-03*CY(I)**3.
WRITE(6,222)CX(I)
222 FORMAT(2IX, E10.4)
GO TO 600
506 CX(I)=-4261.321+37.0418*CY(I)
WRITE(6,223)CX(I)
223 FORMAT(3IX, E10.4)
GO TO 600
600 CY(I+1)=UDRG(I)*CY(I)/UDRG(I+1)-
*DMK(I)*PHI(I)*DZ*(CX(I)-CX(I-1))/UDRG(I+1)
CX(I+1)=AA4/AA2*CX(I)-EX(I)/DZ**2./AA3*CX(I-1)-
*DMK(I)*PHI(I)*(CX(I)-CX(I-1))
1006 CONTINUE
WRITE(6,200)(Z(I),DPHI(I),DDPHI(I),XKDM(I),CMK(I),
*EX(I),CX(I),CY(I),I=1,34)
200 FORMAT(3X, 8E10.4)
STOP
END

```

## 제 2 절 UO2 분말 품질 개선 연구



# 목 차

1. 서 론 . . . . .	117
2. 유동 특성 연구 . . . . .	118
3. AUC 및 UO2 분말 특성 연구 . . . . .	181
4. 변환 시설 개선 . . . . .	198
5. 결 론 . . . . .	221
참고문헌 . . . . .	222

## 포 목 차

Table 2.1. Measuring methods of powder properties. ....	122
Table 2.2. Physical properties of AUC, UO <sub>3</sub> and UO <sub>2</sub> powders. ....	129
Table 2.3. Various volumes composing of a particle. ....	133
Table 2.4. Repose angles of various fine powders. ....	140
Table 2.5. U <sub>0</sub> /U <sub>mf</sub> and $\epsilon_d/\epsilon_{mf}$ AUC, UO <sub>3</sub> and UO <sub>2</sub> powders. ....	159
Table 2.6. Characteristic fluidization velocities and dense phase properties. ....	159
Table 2.7. Calculation of bed viscosity. ....	163
Table 2.8. Classifying powder group by Geldart's criteria. ....	168
Table 2.9. Fluidization quality index. ....	171
Table 2.10. Measurement and calculation of interaction forces between particle and glass plate. ....	175
Table 2.11. Comparison of the results of break-off test with those of glass plate test. ....	177
Table 2.12. Comparison of particle gravity force, interparticle force and drag force. ....	178

## 그 림 목 차

Fig. 2.1. Experimental apparatus for measuring repose angle.	120
Fig. 2.2. Device for break-off test. ....	124
Fig. 2.3. Photograph of the measuring instrument of powder tensile strength. ....	125
Fig. 2.4. Schematic diagram of experimental apparatus. ....	127
Fig. 2.5. Particle size distributions of AUC, UO <sub>3</sub> and UO <sub>2</sub> powder. ....	131
Fig. 2.6. Terms to be used to define pore and volume of a particle. ....	132
Fig. 2.7. Mercury porosimetry of AUC, UO <sub>3</sub> and UO <sub>2</sub> particles.	134
Fig. 2.8. SEM photograph of UO <sub>2</sub> powders. ....	137
Fig. 2.9. Repose angle of UO <sub>2</sub> powders. ....	139
Fig. 2.10. Powder classification diagram. ....	141
Fig. 2.11. Determination of minimum fluidization velocities.	143
Fig. 2.12. Logarithmic plot of bed voidage against gas velocity in the bubbeless expansion region. ....	145
Fig. 2.13. Effect of fluidizing gas velocity on average total bed height. ....	147
Fig. 2.14. Variation of the differential pressure ( $\Delta P$ ) profiles according to the drainage pattern. ....	148
Fig. 2.15. $\Delta P$ profiles during collapsing bed by the equilibrium partial drainage method at $U_0=50$ mm/sec. ....	53
Fig. 2.16. Gas leakage velocities from windbox at $U_0=50$	

mm/sec. ....	154
Fig. 2.17. Generalized bed collapsing curve at $U_0=50$ mm/sec. ....	155
Fig. 2.18. Effect of fluidizing gas velocity on dense phase bed height. ....	157
Fig. 2.19. Effect of fluidizing gas velocity on the bed collapsing velocity. ....	158
Fig. 2.20. Typical bubble shape and definition of wake angle $\Theta_w$ . ....	161
Fig. 2.21. Effect of fluidizing gas velocity on bubble fraction. ....	164
Fig. 2.22. Calculated bubble rising velocities. ....	166
Fig. 2.23. Calculated bubble diameters. ....	167
Fig. 2.24. Differential pressure fluctuation signal. ....	170
Fig. 2.25. Spectrum density function of $UO_2$ powder at $U_0=7$ cm/sec. ....	170
Fig. 2.26. Variation of tensile strength with void fraction by break-off test. ....	172
Fig. 2.27. Photographs of the largest particle adhering to glass plate. ....	174
Fig. 2.28. SEM photograph of surface of AUC. ....	184
Fig. 2.29. SEM photograph of surface of AUC. ....	184
Fig. 2.30. SEM photographs of surface (above) and overall (below) of AUC. ....	187

Fig. 2.31. SEM photographs of surface (above) and overall (below) of AUC. ....	188
Fig. 2.32. SEM photograph of UO <sub>3</sub> surface. ....	190
Fig. 2.33. SEM photograph of UO <sub>3</sub> surface. ....	190
Fig. 2.34. SEM photograph of UO <sub>3</sub> surface. ....	191
Fig. 2.35. SEM photograph of UO <sub>2</sub> surface. ....	191
Fig. 2.36. SEM photograph of UO <sub>2</sub> surface. ....	192
Fig. 2.37. SEM photograph of UO <sub>2</sub> surface. ....	192
Fig. 2.38. SEM photograph of UO <sub>3</sub> surface. ....	194
Fig. 2.39. SEM photograph of UO <sub>3</sub> surface. ....	194
Fig. 2.40. SEM photograph of UO <sub>3</sub> surface. ....	195
Fig. 2.41. SEM photograph of UO <sub>3</sub> surface. ....	195
Fig. 2.42. SEM photograph of UO <sub>2</sub> surface. ....	196
Fig. 2.43. Vibrating feeding system for AUC powder (before improvement). ....	199
Fig. 2.44. Two pinch valves feeding system for AUC (after improvement). ....	201
Fig. 2.45. Logic diagram of alarm and interlock system. ....	202
Fig. 2.46. Logic diagram of alarm and interlock system. ....	203
Fig. 2.47. Cycle time of each valve in two pinch valve feeding system. ....	205
Fig. 2.48. Gas distributor of fluidized bed reactor (before improvement). ....	207
Fig. 2.49. Photograph of gas distributor after use. ....	208

Fig. 2.50. Gas distributor of fluidized bed reactor (after improvement). . . . . 209

Fig. 2.51. Bended heating element. . . . . 212

Fig. 2.52. A crack on the surface of fluidized bed reactor (It was developed along the welding line). . . . . 213

Fig. 2.53. A hole on the surface of fluidized bed reactor (It may be caused by arc between bed and heating elements). . . . . 214

Fig. 2.54. Calibration chart for feeding rate of UN solution according to density. . . . . 218

## 1. 서 론

원자력 발전소용 소결성 UO<sub>2</sub> 분말을 제조하는 AUC 공정은 1960년 대 독일에서 처음으로 기술개발된 이래 현재 상용화가된 습식공정 중 최근 공정으로서 본 연구에서는 1979년 AUC 공정에 관한 기초 연구를 수행한 이래 10톤 및 25톤 pilot plant 건설로 중수로 핵 연료로서 사용가능하여 성능이 우수한 UO<sub>2</sub> 분말을 제조하여 월성 원자력 발전소에 75개 핵연료 다발을 장전 성공적인 연소완료 후 인출한 바 있다. 이를 토대로 월성 원자력 발전소에 전량 공급 할 수 있는 년 200톤 규모 중수로용 UO<sub>2</sub> 분말 제조 상용공정의 설계 및 건설을 거쳐 현재 생산중에 있다.

AUC 공정은 최근에 개발된 기술로서 direct pelletizing, 저온소결 등 타 공정에 비해 대단히 경제성이 높은 공정으로 현재 구미 선진국에서는 지속적인 공정개선 및 개발에 추진되고 있는 실정이다.

그러므로 경제성 높은 UO<sub>2</sub> 분말을 제조하기 위해 AUC 및 UO<sub>2</sub> 분말 특성에 관한 미시적인 연구가 필요하며 본 연구에서는 AUC 변환공정에서 제조되는 AUC 분말 특성 파악과 UO<sub>2</sub> 분말의 pore 특성 분석 및 pore 형성 과정의 해석 등 품질개선을 위한 분말 특성 연구가 수행되었고 이와 더불어 유공성에 관한 연구가 심도있게 기술되었다.

## 2. 유동 특성 연구

### 가. 개 요

AUC 공정으로 핵연료용 UO<sub>2</sub> 분말을 생산 하는데 있어 유동층 반응기 공정은 배소, 환원, 일속성, 재환원, 안정화 반응이 일어나는 매우 중요한 공정이다. 효율적인 반응기를 설계 운전함에 있어서는 반응 자체의 순수 kinetics (반응속도) 뿐만 아니라 반응물의 수력학적 특성 즉 유동 특성을 이해하고 이를 상호 결합하여 해석하는것이 요구된다. 또한, 현재 반회분식 공급으로 실시되고 있는 배소, 환원 공정을 체류시간을 조절하여 분말 품질을 개선하고 장치의 크기를 줄이고 운전하기 쉬운 연속공정으로 개발함에 있어 이에 요구되는 기본 자료로서 정적인 분체 특성에 대한 이해와 data 를 얻기 어려운 고온 유동층을 대신하여 상온 유동층에서 기본적인 유동 현상에 대한 파악과 기본적인 parameter 값들을 결정할 필요가 있다. 이 값들은 고온 유동층 반응기의 성능 해석을 위한 computer program 에 사용될 예정이다.

따라서, 이번 연구에서는 유동층 공정중 존재하게 되는 AUC, UO<sub>3</sub>, UO<sub>2</sub> 분말의 정적인 분체 특성과 상온 유동층 공정에서 유동특성을 측정하고 입자간 인력을 측정하여 이를 유동 특성과 연관지어 설명하고자 하였다.

우선, 분체 특성에서는 AUC, UO<sub>3</sub>, UO<sub>2</sub> 각 분말의 유동 특성과 관계된 분체 특성을 입자 유동 계산에 필요한 겉보기 입자 밀도, 유동 특성과 연관되어 있는 Hausner Ratio, 안식각등을 측정 검토 하였으며 공기를 유동 가스로 사용한 기체 유동층에서는 각 분말의 유동 특성



속도와 비기포 발생 영역 및 기포 발생 영역에서 층 팽창 현상을 관찰 이를 정량화 하였다. 그리고, 농후상과 기포상의 성질을 측정하기 위하여 층 붕괴 방법을 사용 하였는데 배기 방법을 고려한 새로운 평형 부분 배기법을 제안 하였고 이 경우 windbox로 부터 새어나오는 기체에 의해 층에 전달되는 운동량을 windbox 와 freeboard 사이의 압력차 곡선으로 부터 계산하는 식을 유도 하였다. 층 붕괴 실험으로 부터는 농후상의 게스 속도, 농후상의 공극율등을 구하였다.

한편, 유동층에서 기포는 기체 및 고체의 혼합에 관계하고 열전달 및 물질 전달에 관계하는 등 매우 중요하다. 따라서 기포에 대한 이해는 유동층의 수력학적 특성을 이해하는데 매우 중요하다. 본 연구에서는 우선 기초 자료로서 층 붕괴 실험으로 부터 기포 분율을 구했고 또한 기포 상승 속도와 기포 직경을 구하였다. 그리고 유동층의 기포 모양으로 부터 액상기포와 analogy 에 기초를 두어 유동층의 유효 점도를 계산하였다.

끝으로, 본체 특성과 기체 유동층에서 얻은 유동특성 자료, 압력차 변동으로 부터 얻은 유동성 지수를 가지고 종합적으로 유동 특성을 평가해 보았으며 break-off test 를 통한 입자간 인력 측정과 유리면과의 상호 작용력 분석을 통해 유동성의 원인을 밝히고자 하였다.

## 나. 실험 및 실험 방법

### (1) 분말 특성 측정

본 연구에 사용된 AUC, UO<sub>2</sub> 분말은 당 연구소 25 ton UO<sub>2</sub>/yr pilot 공장에서 생산된것이고 중간체인 UO<sub>3</sub> 분말은 AUC를 스팀 분위기 300 °C 에서 배소하여 얻은 것이다.

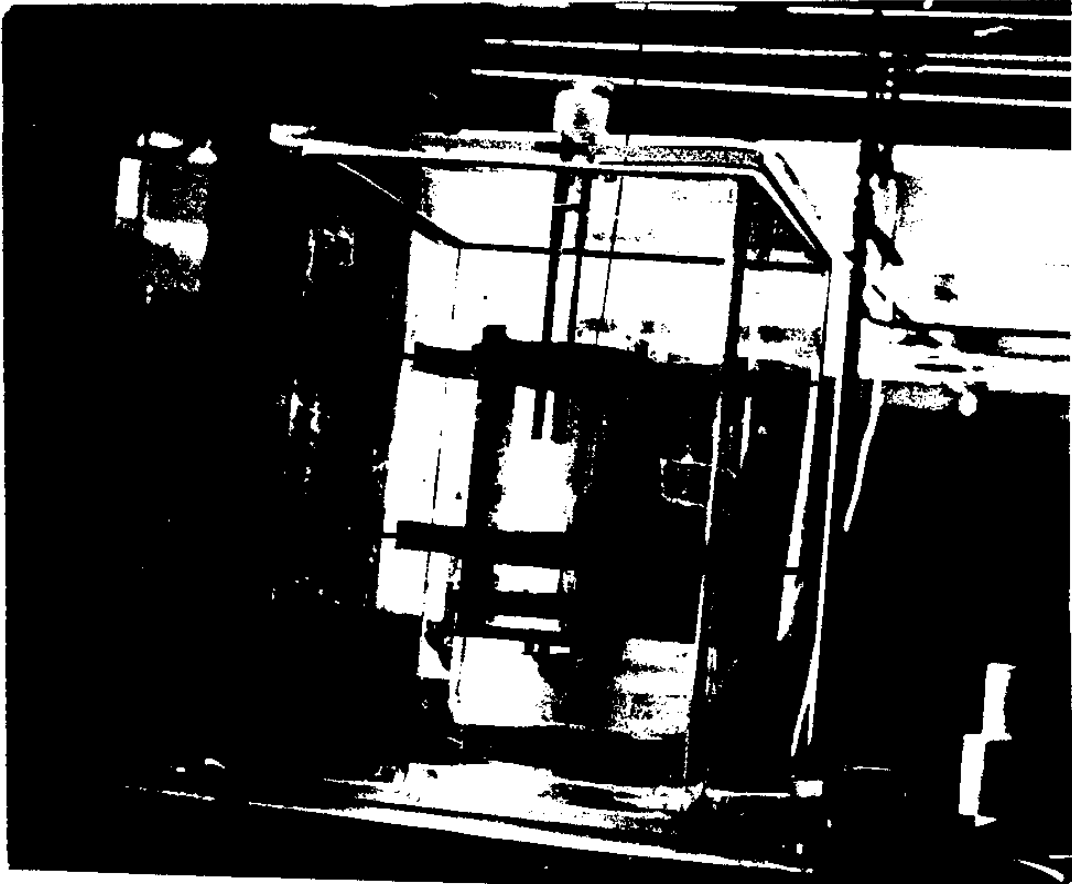


Fig. 2.1. Experimental apparatus for measuring repose angle.

분말의 평균 입도 및 분포는 laser 회절 원리를 이용한 Citlas 사 Granulometer 715 를 사용 분석 하였고 다공성 입자의 진밀도 측정에는 헬륨 가스를 이용한 pycnometer (Micromeritics 사 model Multi-volume Pycnometer 1305)에서 측정하였다. 겉보기 입자밀도는 mercury porosimetry (Micromeritics 사 model 9305) 로 측정하였고 또한 25 cc cylinder 에서 비교법 [1] 으로 구한 결과와 비교 하였다. 탭 밀도는 25 cc cylinder 에 25 cc 정도의 분말을 부어 고무판 위에서 손으로 tapping 을 가해 더이상 부피 변화가 없는 값을 읽어 구하였다. Bulk density 는 유동층 장치에서 최소 유동화 조건일때의 값으로부터 구하였다. 한편 유동층 밀도는 최소 자유 기포 발생속도 (minimum freely bubbling velocity) 이상인 공탑 속도 50 mm/sec 에서의 평균층 높이를 읽어 이로 부터 구하였다.

입자의 구형도는 SEM 관찰로 부터 각 입자 크기별로 구형도를 구해 입자 크기별 무게분율을 곱하여 평균치를 택하였다. Repose angle은 그림 2.1 과 같이 직경 10 cm 의 원통에 분말을 넣고 직경 1 cm 의 배출구 마개를 조용히 열어 분말이 수평면에 쌓이게 한 다음 수평면과 분말이 쌓인 각을 읽어 구하였다. 비 표면적은 Micromeritics 사 model Flowsorb II 2300 으로 측정하였다. 각 측정 항목별 사용기기를 표 2.1 에 정리하였다.

## (2) 입자간 인력 측정

분말의 유동 특성 규명을 위한 입자간 인력측정은 두가지 방법으로 행하였는데 첫째, 유리와의 상대 인력 비교 방법에서의 측정에서는 유리 평면에 넓은 분포를 갖는 분말을 뿌린 다음 이를 뒤집어서 입자

Table 2.1. Measuring methods of powder properties.

Item	Method
mean size and its distribution	Granulometer
true density	He gas pycnometer
apparent particle density	mercury porosimeter and comparative method
tapped density	hand tapping
bulk density	at minimum fluidization condition
fluidizing bed density	at $U_0 = 50$ mm/sec
sphericity	SEM
repose angle	special device
surface area	BET surface analyzer

와 유리 사이의 인력보다 큰 무게를 갖는 분말을 떨어뜨린 다음 이를 다시 뒤집어 남아있는 분말중 가장 큰 분말을 입체 현미경 (Nicon 사 model SMZ 2T)으로 관찰 촬영하여 이로 부터 입자의 부피, 무게를 계산하여 입자와 유리 사이의 상호 인력을 얻었다.

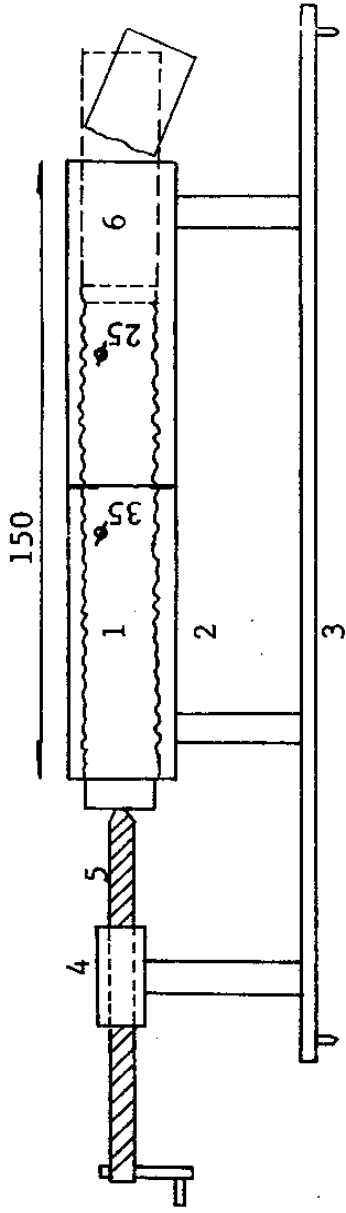
둘째, 분체의 인장 응력을 측정하는 것으로 장치의 개략도는 그림 2.2와 같다. 직경 25 mm 길이 52 mm 의 분체 칼럼 (6) 에 정해진 양의 분말을 넣고 잘 두드려 tapping 한 다음 마개를 막고 분체층을 정해진 부피로 압축한 다음 마개를 열고 압축된 분체 층을 서서히 밀어내어 떨어진 분체층의 무게를 측정한다. 이때 분체층이 갈라져 떨어질 때 분체층의 인장응력과 분체의 무게가 평형을 이룬다고 보고 이로 부터 입자간 응력을 구하였다. 본 실험에 사용한 장치를 그림 2.3에 나타냈다.

### (3) 유동 특성 측정

#### (가) 실험장치

분말의 유동특성을 나타내는 기본 인자인 최소 유동화 속도 ( $U_{mf}$ ), 최소 기포 발생 속도 ( $U_{mb}$ ), 층 팽창 등의 측정을 위해서 그림 2.4와 같은 내경 0.07 m 높이 2.5 m 의 아크릴 컬럼 유동층을 사용하였다. 이때 distributor는 두께 3 mm의 stainless porous metal filter를 사용하였다. 유동층 윗 부분에는 분말의 entrainment 를 막기 위해 내경 0.15 m 인 확대 영역을 설치 하였다. 유동화 개스는 filter를 통과한 순수 압축 공기를 사용 하였으며 정전기로 인한 영향을 없애기 위해 공기의 상대 습도가 항상 60~70 % 를 유지하도록 했다.

유속은 미세 조정 flowmeter 와 coarse control flowmeter 를 사용



- 1. steel plunger and SUS disk on the top
- 2. SUS tube
- 3. iron base
- 4. long nut
- 5. long bolt
- 6. powder column

Fig. 2.2. Device for break-off test.

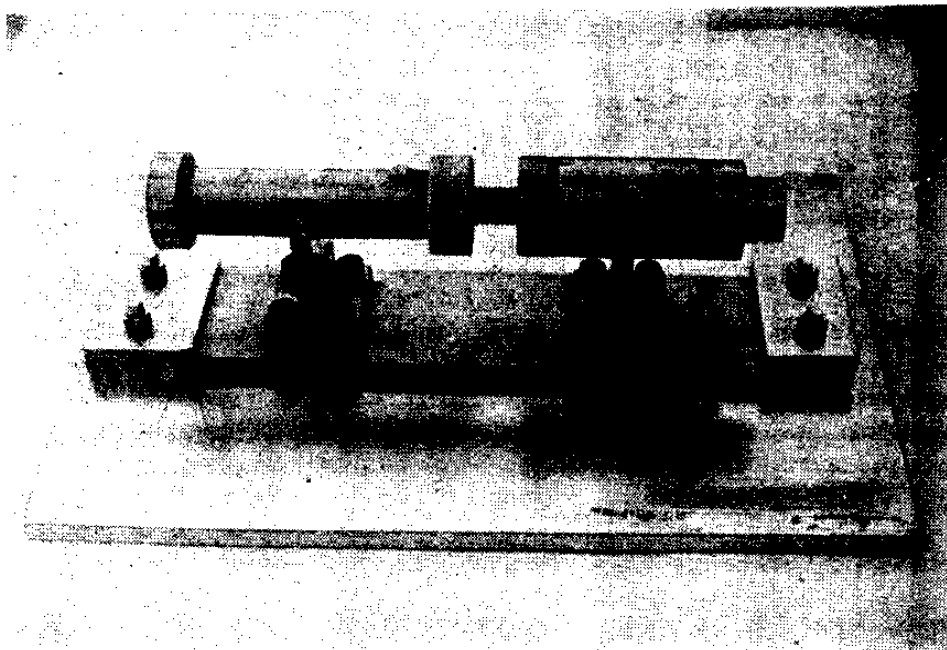


Fig. 2.3. Photograph of the measuring instrument of powder tensile strength.

작은 기포가 분수와 같이 터질때의 속도를 택해 읽었다.

층 팽창은 유동층 벽에 부착된 눈금을 보고 읽었으며 자유 기포 발생 영역에서는 최고, 최저 그 평균값을 기록하였다.

#### (다) 농후상의 특성 측정

자유 기포 발생 영역에서 농후상의 특성을 구하기 위하여 층 붕괴 실험 [2]을 실시 하였는데 본 연구에서는 종래의 단일배기법 (single drainage) 보다 좀더 개선된 평형 부분 배기법 (equilibrium partial drainage) 을 사용하여 실험을 실시하였다.

측정 분말을 25 cm 가량 유동층에 넣어 충분히 유동 시킨 다음 유속을 자유 기포 발생 속도 이상인 5 cm/sec 에 맞추어 놓고 solenoid valve 를 닫아 유동 개스는 중단시켜 층을 붕괴 시킨다. 이때 침상 밸브의 밸브 위치는  $\Delta P$  profile 을 측정 이것이 최적 상태에 오도록 여러번 반복 실험하여 정한다.

배기 밸브의 위치를 정한 다음 원하는 유속에서 층의 상태가 정상 상태에 도달 되도록 충분히 유동화 시킨 다음 유동 개스를 끄고 배기 solenoid 밸브를 열어 층 붕괴 실험을 시행 하였다. 이때 층 붕괴 속도로 부터 농후상 개스 속도를 구하고 시간  $t = 0$  으로 층 붕괴 곡선을 외삽하여 농후상의 높이와 농후상의 기공율을 구하였다.

### 다. 결과 및 고찰

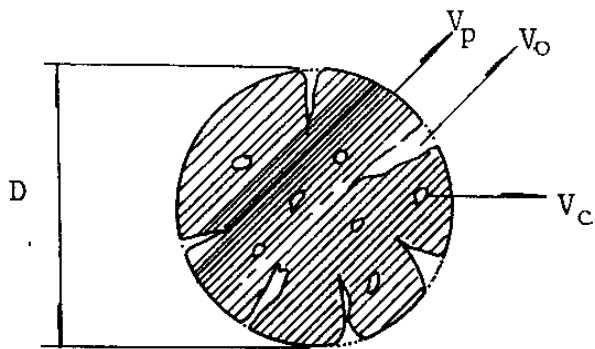
#### (1) 분말 특성

분말의 유동특성과 관계되는 분말 자체의 특성에 대한 측정 결과를 표 2.2 에 나타 내었다. 본체 특성의 가장 기본적인 특성의 하나인



Table 2.2. Physical properties of AUC, UO<sub>3</sub> and UO<sub>2</sub> powders.

Item	AUC	UO <sub>3</sub>	UO <sub>2</sub>
mean size, $\mu\text{m}$	36.8	27.7	25.7
coefficient of variance	0.39	0.54	0.54
theoretical density, $\text{kg/m}^3$	2770	7290	10960
true density, $\text{kg/m}^3$	2702	5580	10580
apparent particle density, $\text{kg/m}^3$			
mercury porosimetry	2702	2200	4660
comparative method	-	2390	4990
tapped density, $\text{kg/m}^3$	1670	1480	3090
bulk density, $\text{kg/m}^3$	1180	1110	2320
Hausner Ratio	1415	1.333	1.332
fluidizing bed density, $\text{kg/m}^3$	940	840	1980
sphericity	0.88	0.88	0.80
repose angle, degree	34	36	30
surface area, $\text{m}^2/\text{g}$	< 0.1	25	5.5



$$V_{tp} = V_o + V_c + V_p$$

$$\rho_{ap} = \frac{W_p}{V_{tp}} = \frac{W_p}{V_o + V_c + V_p}$$

$$\rho_{true} = \frac{W_p}{V_c + V_p}$$

$$\rho_{th} = \frac{W_p}{V_p}$$

$$V_{tp} = \frac{\pi}{6} D^3$$

Fig. 2.6. Terms to be used to define pore and volume of a particle.

Table 2.3. Various volumes composing of a particle.

Powder		open pore	closed pore	pure matrix	total
AUC	volume, cc/g	-	0.0094	0.3610	0.3704
	percent	-	2.5	97.5	100
UO3	volume, cc/g	0.2773	0.0398	0.1372	0.4543
	percent	61.0	8.8	30.2	100
UO2	volume, cc/g	0.12	0.0033	0.0912	0.2145
	percent	55.9	1.5	42.5	100

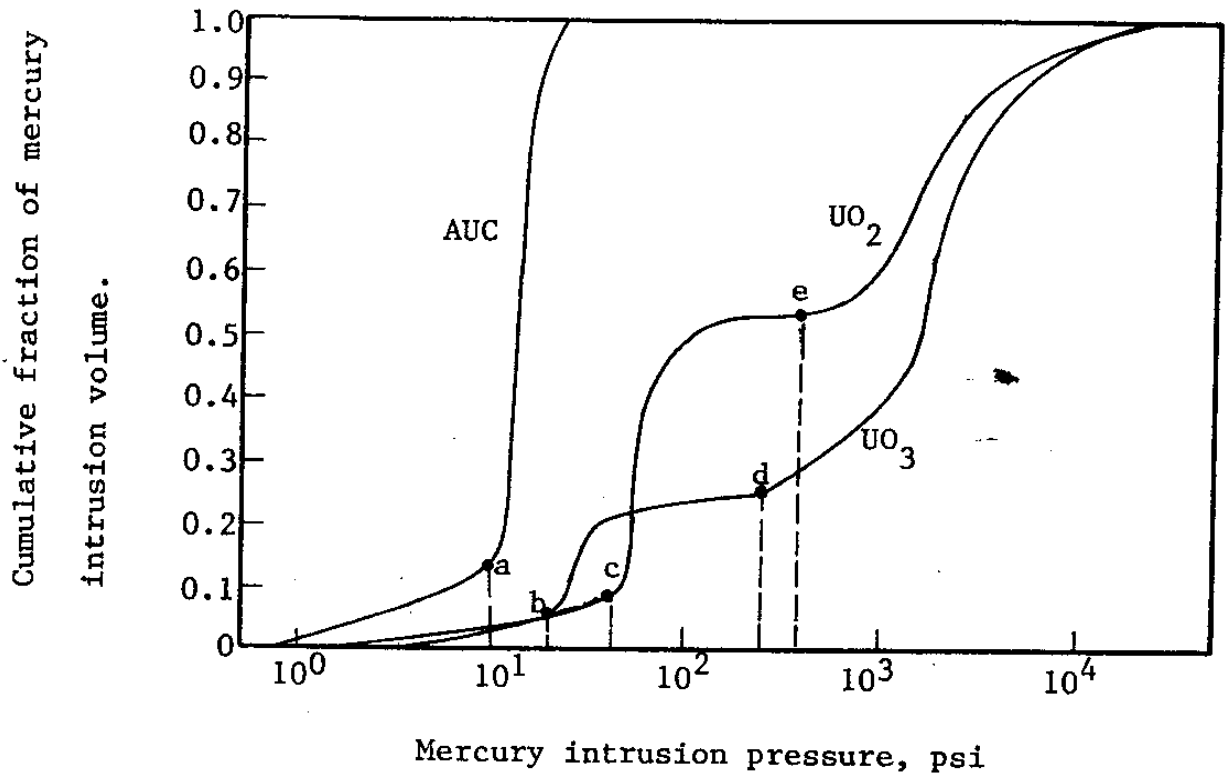


Fig. 2.7. Mercury porosimetry of AUC, UO<sub>3</sub> and UO<sub>2</sub> particles.

분이 입자내 기공에 해당 되는데 이로 부터 구한 UO3 와 UO2 입자의 밀도는 각각 2200, 4660 kg/m<sup>3</sup> 이었다. 한편, 비슷한 입도 및 입도 범위, 또한 비슷한 모양을 갖는 두 분체의 경우 최소 충전 기공율 (minimum packing voidage) 이 같다는 가정하에 성립되는 비교법 [1] 에서는 다음과 같은 식이 유도된다.

$$\rho_{PX} = \frac{\rho_{BX}}{\rho_{BN}} \cdot \rho_{PN} \quad (1)$$

$\rho_{PX}$  : 다공성 입자의 겉보기 입자 밀도

$\rho_{BX}$  : 다공성 입자의 텡 밀도

$\rho_{BN}$  : 비다공성 입자의 텡 밀도

$\rho_{PN}$  : 비다공성 입자의 입자 밀도

비다공성인 경우 입자 밀도 및 텡 밀도는 쉽게 구할 수 있으며 다공성 입자의 경우도 텡 밀도는 쉽게 구할 수 있다. 본 실험의 경우 비다공성인 AUC 입자와 다공성인 UO3, UO2 입자의 입자 크기 및 분포, 입자 모양이 비슷하다고 보고 AUC 입자를 reference 입자로 보고 계산한 결과 UO3 는 2390 Kg/m<sup>3</sup> UO2 는 4990 Kg/m<sup>3</sup> 으로 mercury porosimetry 의 결과와 비슷한 값을 나타내었다.

Bulk density 는 측정하는 사람, 방법에 따라 차이가 심하므로 본 연구에서는 재현성 있는 결과를 얻기 위하여 최소 유동화 상태의 부피를 읽어 측정 하였다. 그리고 실제 반응기의 설계 및 조업에 필요한 data 인 유동 상태의 총 밀도는 AUC, UO3, UO2 각각 940, 840, 1980 Kg/m<sup>3</sup> 으로서 AUC 와 UO3 총 밀도는 물보다 약간 작은 상태이고 UO2 의 경우는 약 2 배의 총 밀도를 가졌다.

한편, Hausner Ratio 즉 tapped density 와 bulk density 와의 비는 분말의 유동 특성을 나타내는 parameter 로도 사용 [4] 되는데 이는 좀더 점착성이 있는 분말일 수록 tapping에 의해 더 많이 다져진다는데 착안하여 실험치와 비교하여 1.22 보다 작으면 그룹 A 성질을 1.4 보다 크면 그룹 C 의 성질을 가진다고 하였다. AUC, U03, U02 는 1.415, 1.333, 1.332 로 각각 그룹 C, 그룹 AC , 그룹 AC 로 분류되었다. 그러나 본 실험의 경우 tapped density 는 hand tapping 에 의해 구하였으므로 H.R 값이 크게 나왔다고 생각된다. Tapping 방법에 따라 tapped density 가 틀리다는 것은 잘 알려진 사실이다. 입자의 구형도를 정의 하는데는 보통 다음과 같은 정의가 사용된다.

$$\phi_s = \frac{\text{같은 부피를 갖는 구의 표면적}}{\text{입자의 표면적}} \quad (2)$$

즉, 입자가 구일 경우 1이고 다른 입자 모양에 대해서는 0 과 1 사이의 값을 갖는다. 본 연구에 사용된 AUC, U03, U02 분말의 SEM 사진을 보면 AUC 입자의 모양이 그대로 U03, U02 분말로 계속되어 짐을 알 수 있다. 대표적으로 U02의 입자 모양을 그림 2.8 에 나타내었다. 그림에서 보듯이 큰 입자들은 직경 : 몸통 길이의 비 1:1 혹은 1:2 의 타원체를 이루고 있고 8  $\mu\text{m}$  이하의 입자들은 각변의 길이의 비 1:1:1 의 정육면체를 이루고 있음을 알 수 있다. 이때 각 입방체의 구형도는 각각 0.92, 0.840, 0.81 이다. 큰 입자에서 1:1, 1:2 타원체의 분율을 각각 반으로 보고 작은 입자의 분율은 그림 2.5 에서 0.04 이므로 평균 구형도는 가중 평균치 계산으로 부터 다음과 같이 구할 수 있다.

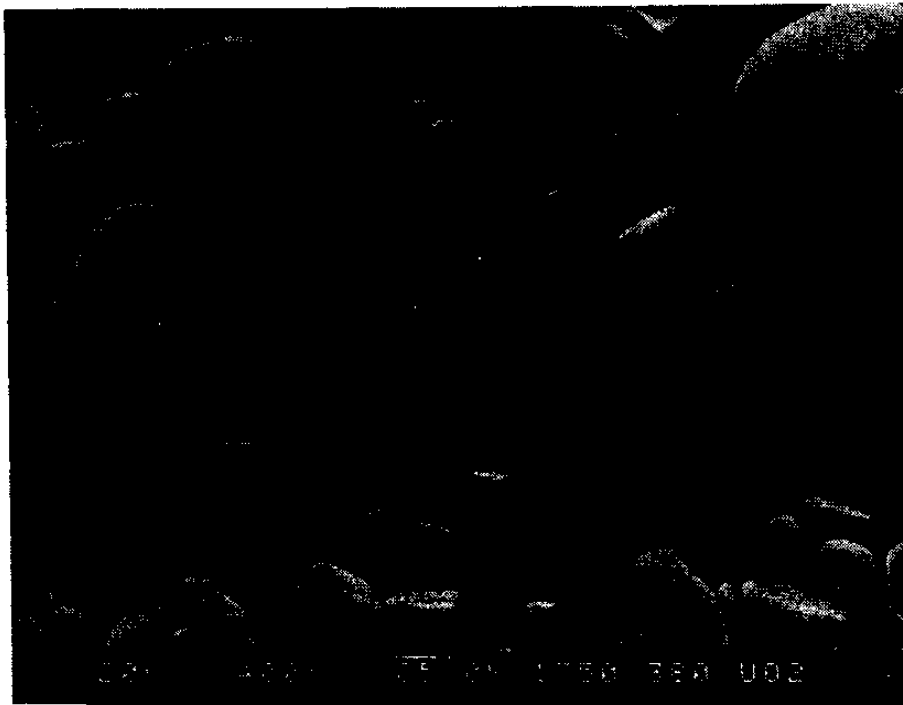


Fig. 2.8. SEM photograph of UO<sub>2</sub> powders.

$$\text{평균 구형도} = 0.48 \times 0.92 + 0.48 \times 0.84 + 0.04 \times 0.81 = 0.88$$

그림 2.9 에는 대표적으로 U02 분말 더미를 수직 방향에서 바라본 사진을 나타 내었는데 이로부터 U02 분말의 repose angle 을 구하였다. 이러한 방법으로 구한 각 분말의 repose angle 은 AUC, U03, U02 각각 34, 36, 30 °C 로 나왔는데 이를 발표된 실험 자료 [5] 와 비교하여 Table 2.4 에 나타 내었다. 비슷한 크기의 다른 분말에 비하여 작은 값을 나타 내고 있다. 안식각이 작다는 것은 입자간 인력이 작거나 구형 분말 이어서 입자사이의 마찰력이 작다는 것을 의미한다.

## (2) 층 팽창 특성 및 농후상 특성

### (가) Geldart 유동 특성 분류

본 연구에서 사용한 AUC, U03, U02 분말의 유동특성을 알아보기 위하여 상온에서 공기를 유동 기체로 사용한 유동층의 유동특성에 따라 분류한 Geldart [6] 의 분류 도표에 plot 하여 본 결과를 그림 2.10 에 나타내었다. 그림의 X 축은 사용 입자의 면적-체적 평균경을 사용 한데 비해 본 실험에서는 부피 평균경을 사용하였으므로 이를 다음식

$$\phi_s = \frac{d_{sv}}{d_v} \quad (3)$$

$$\text{단, } \phi_s = \text{구형도}$$

$$d_{sv} = \text{면적 체적 평균경}$$

$$d_v = \text{체적 평균경}$$

에 의해 조정한 입자경을 사용하였다 [1]. Y 축은 걸보기 입자밀도와 공기의 밀도차를 나타낸 것으로 다공성 입자인 U03, U02 의 경우





Fig. 2.9. Repose angle of  $\text{UO}_2$  powders.

Table 2.4. Repose angles of various fine powders.

Powder	mean size, $\mu\text{m}$	repose angle, degree
Calcium carbonate	26	45
Calcium oxide	15	51
Corn starch	16	51
Testing dust (No. 6)	25	54
Portland cement	18	55
Activate carbon	24	49
Sodium sulfate	25	54
Lycopodium	33	34
AUC	36.8	34
UO3	27.7	36
UO2	25.7	30

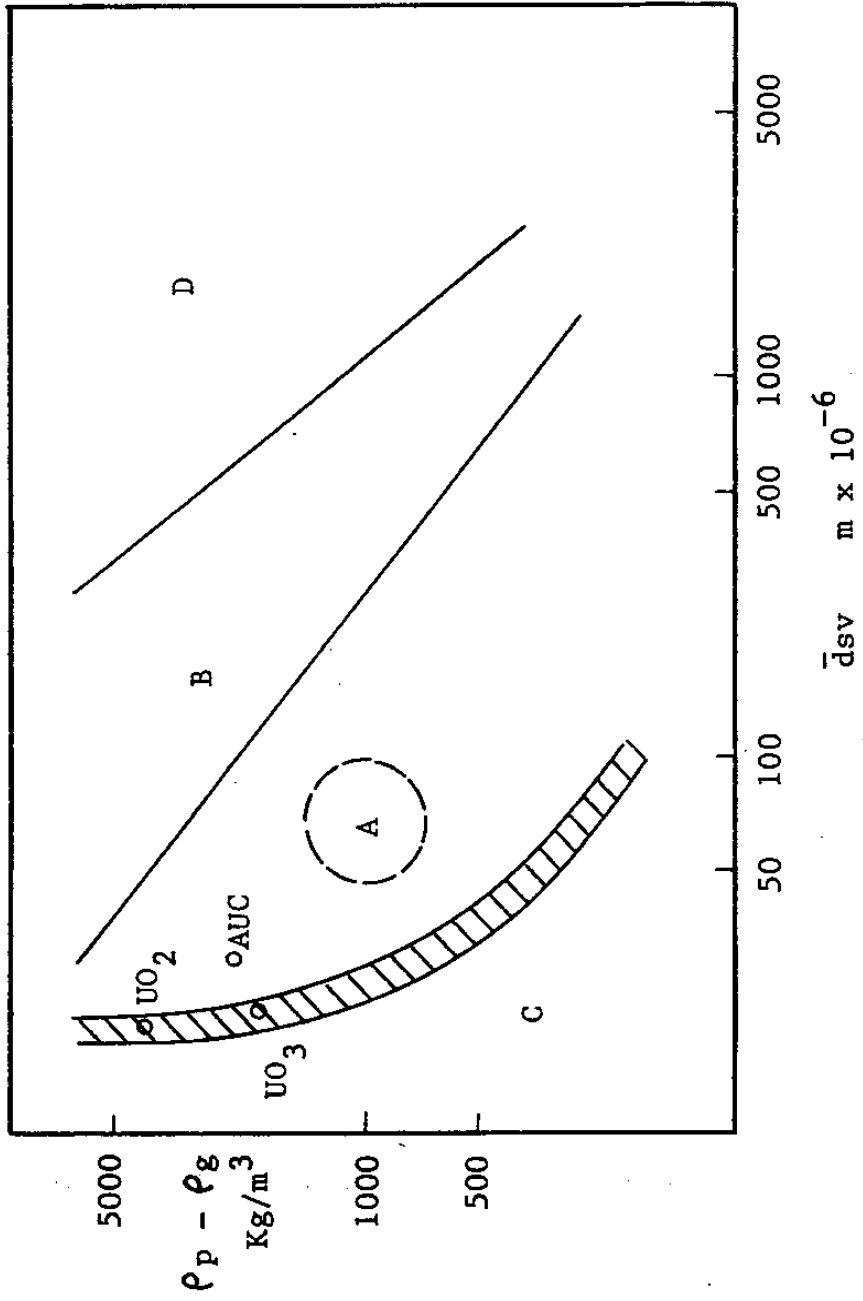


Fig. 2.10. Powder classification diagram.

mercury porosimetry 로 부터 구한 결과를 사용하였다.

AUC 분말은 A 그룹과 C 그룹 경계선에 가까운 A 그룹에 UO3 분말과 UO2 분말은 A 그룹과 C 그룹 경계선 상에 놓여 있으므로 유동 특성이 상이한 A, C 그룹 어디에 속하는지는 판단이 곤란하다. 따라서 여러 가지 유동특성을 비교하여 정확한 판단을 내릴 필요가 있다. 그리고, 가장 이상적인 유동특성을 나타낸다고 하는 촉매 입자의 점선으로 표시된 영역 [7] 과는 상당히 떨어져 있음을 알 수 있다.

지금까지 AUC, UO3, UO2 분말이 속해져 있는 비교적 고밀도이고 미세한 분말 유동 특성의 연구는 많이 보고 되어 있지 않지만 신소재인 세라믹 제조를 위한 분말 생산의 필요로 인하여 이와 같은 미세분말 혹은 더 미세한 submicron 크기 분말에서의 유동특성 연구 [8] 도 서서히 나타나기 시작하고 있다.

#### (나) 유동특성 속도와 층 팽창 특성

기본적인 유동 특성 속도인 최소 유동화 속도 ( $U_{mf}$ )를 측정하기 위해 유속의 변화에 따른 층의 압력차를 그림.2.11 에 나타내었다. AUC 는 1.5, UO3 는 1.2, UO2 는 1.0 mm/sec 로 나타났다. 세 분말의 경우 모두 압력차 값이 시간에 따라 안정 되어 있었으며 걸리는 압력차는 층 입자 무게에 대하여 AUC 0.96, UO3 0.97, UO2 0.99 로 편류(channelling)의 층 압력차 기여는 매우 작았고 그룹 A 분말일 경우 1 에 접근하는 조건을 만족하고 있었다.

최초로 기포가 발생하는 최소기포 발생속도 ( $U_{mb}$ )는 AUC 8 mm/sec, UO3 5 mm/sec, UO2 4 mm/sec 로 작은 분수 같이 기포가 층 표면에서 터지는 점을 기준으로 하였다. 여기에서 최소 기포 발생 속도와 최

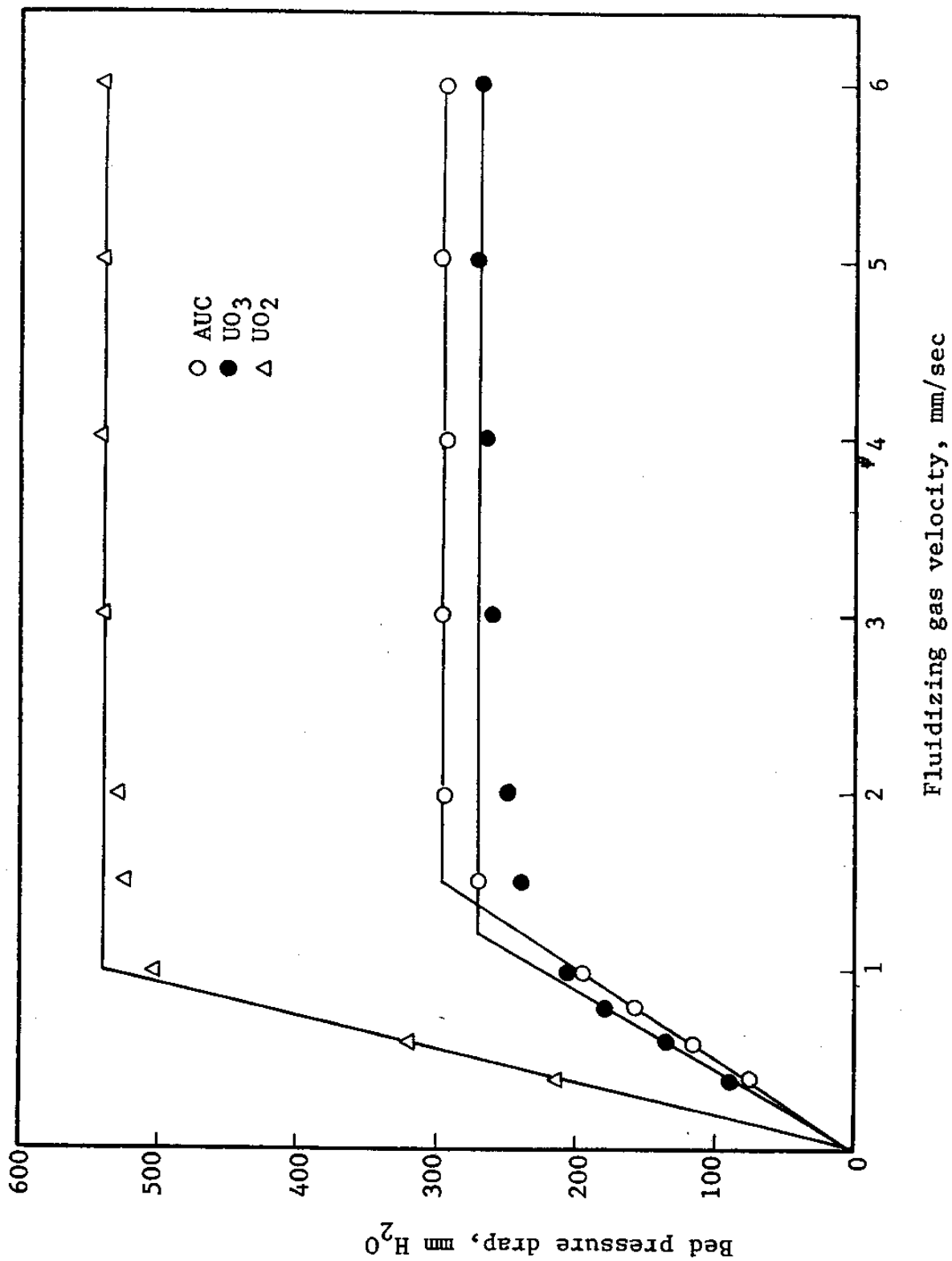


Fig. 2.11. Determination of minimum fluidizing velocities.

소 유동화 속도의 비  $U_{mb}/U_{mf}$  는 유동성 지수를 나타내는 중요한 지수 [1,2,6] 로서 또한 그룹 A 와 그룹 B 의 유동 특성을 나누는 기준으로도 사용 되는데 이 값이 크면 클 수록 유동성이 좋아진다고 하였다. AUC, UO3, UO2 분말 각각 5.3, 4.2, 4.0 으로 Geldart 그룹 A 분말의 대부분이 1.2 ~ 3.0 사이의 값을 갖는데 비해서 매우 양호한 유동성을 가지고 있음을 알 수 있다.

한편, 최소 유동화 속도와 최소 기포 발생속도 사이에서 그룹 A 분말의 경우 유속을 올리면 기포 발생 없이 층 팽창하는 영역이 보이는데 세 분말 모두 이러한 특성을 보였다. 이러한 특성은 미세 공동 (microcavity) 구조가 유속의 증가에 따라 커지기 때문이다 [9]. 이 층 팽창 특성을 액체-고체 유동층 층 팽창에 사용하는 다음의 Richardson and Zaki [10] 식에 적용하여 보았다.

$$U_0 = U' t \epsilon^n \quad \text{————— (4)}$$

단,  $U_0$  : 공탑 유속

$U' t$  :  $\epsilon=1$  일때의  $U_0$  값

$\epsilon$  : 층 공극율

$n$  : 팽창 지수

이 결과를 그림 2.12에 나타 내었는데 회귀 분석 결과 AUC 는  $n$  값이 11.1  $U' t$  은 122.4 cm/sec 상관 계수 0.989 이었고 UO3 는 각각 6.052, 15.4 cm/sec, 0.947 UO2 는 8.636, 35.5 cm/sec, 0.999 로 모두 Richardson-Zaki 식으로 잘 플롯 되었다. 실험에서 구한  $n$  값은 액체 고체 유동층의 4.65 와  $U' t$  값은 Stoke 법칙에서 구한 종말 속도 ( $U_t$ ) 와 비교해서 유동특성을 파악하는데 사용 하였는데 [2]

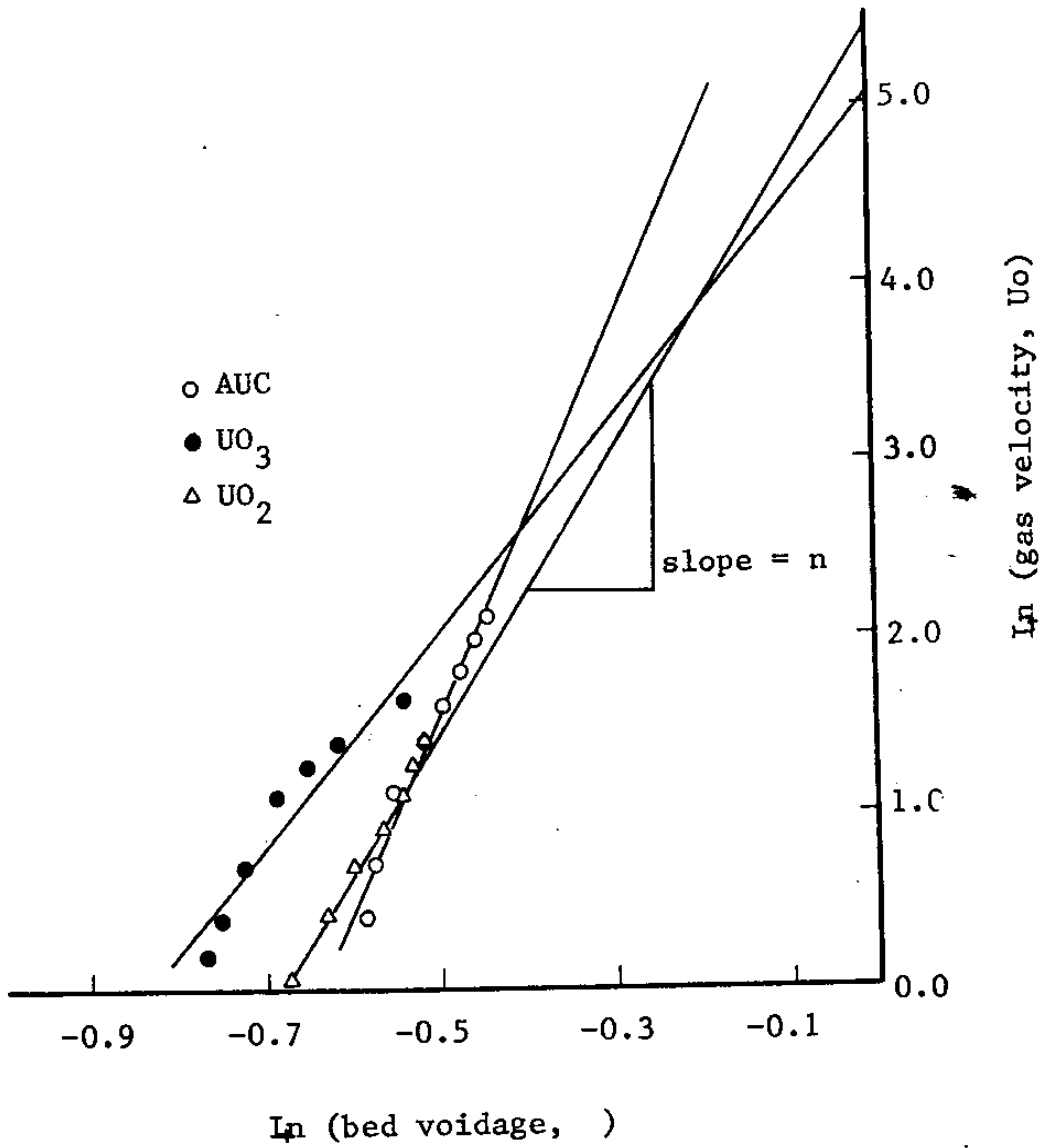


Fig. 2.12. Logarithmic plot of bed voidage against gas velocity in the bubbleless expansion region.

$n/4.65$ ,  $U_t/U't$  이 1 근처일때 그 분말의 유동특성은 그룹 A 의 특성을 갖는다고 하였다. 발표된 실험 data 와 비교하여 볼때 AUC 는 각각 2.39, 16.5 로 AC, C 그룹 특성을 나타내고 있었으며 UO3 는 1.3, 3.25 로 모두 A 그룹 특성을 UO2 는 1.8, 3.0 으로 역시 모두 A 그룹에 속하였다.

최소 기포 발생 속도 이상으로 계속해서 유속을 올리면 세 분말 모두 A 그룹 분말의 특성인 층 평창 후 층 축소 현상을 보이고 있는데 (그림 2.13) UO2 의 경우 이러한 현상이 가장 확실하게 나타나고 있다. 한편, 유속 5 cm/sec 에서 평균 전체층 높이와 최소 유동화 상태에서의 높이의 비  $H_{t,avg}/H_{mf}$  값은 AUC 1.25, UO3 1.32, UO2 1.07 로 UO3 의 경우가 가장 큰 값을 나타내고 있다.

#### (다) 배기 방법을 고려한 평형 부분 배기 층 붕괴 방법

그림 2.14 에서 층 붕괴시 배기 형태를 달리 했을때 생기는 여러가지 windbox와 free board 사이의 압력차 변화곡선이다. 만약 windbox 의 배기량을 너무 적게할 경우 windbox 로 부터의 가스속도  $U_w$  로 인한 과도한 momentum transfer 로 층이 교란 받을 것이고 배기량이 너무 많을 경우는 오히려 층내의 가스가 windbox 하부로 빠져나와 층이 압축되는 경향을 볼 수 있다. 따라서, 두가지 상반되는 영향을 고려하여 현실적으로 가능한 최적의 배기 방법을 고려하여 층 붕괴 실험을 실시 하여야 한다. 따라서, 본 연구에서는 두가지 상반된 효과가 평형을 이루는 새로운 개념의 "평형 부분 배기법 (equilibrium partial drainage method)"을 새로 제안하여 사용하고자 하였다.

한편, 층 붕괴 과정중 windbox 로 부터 새어나오는 gas 로 인한 유



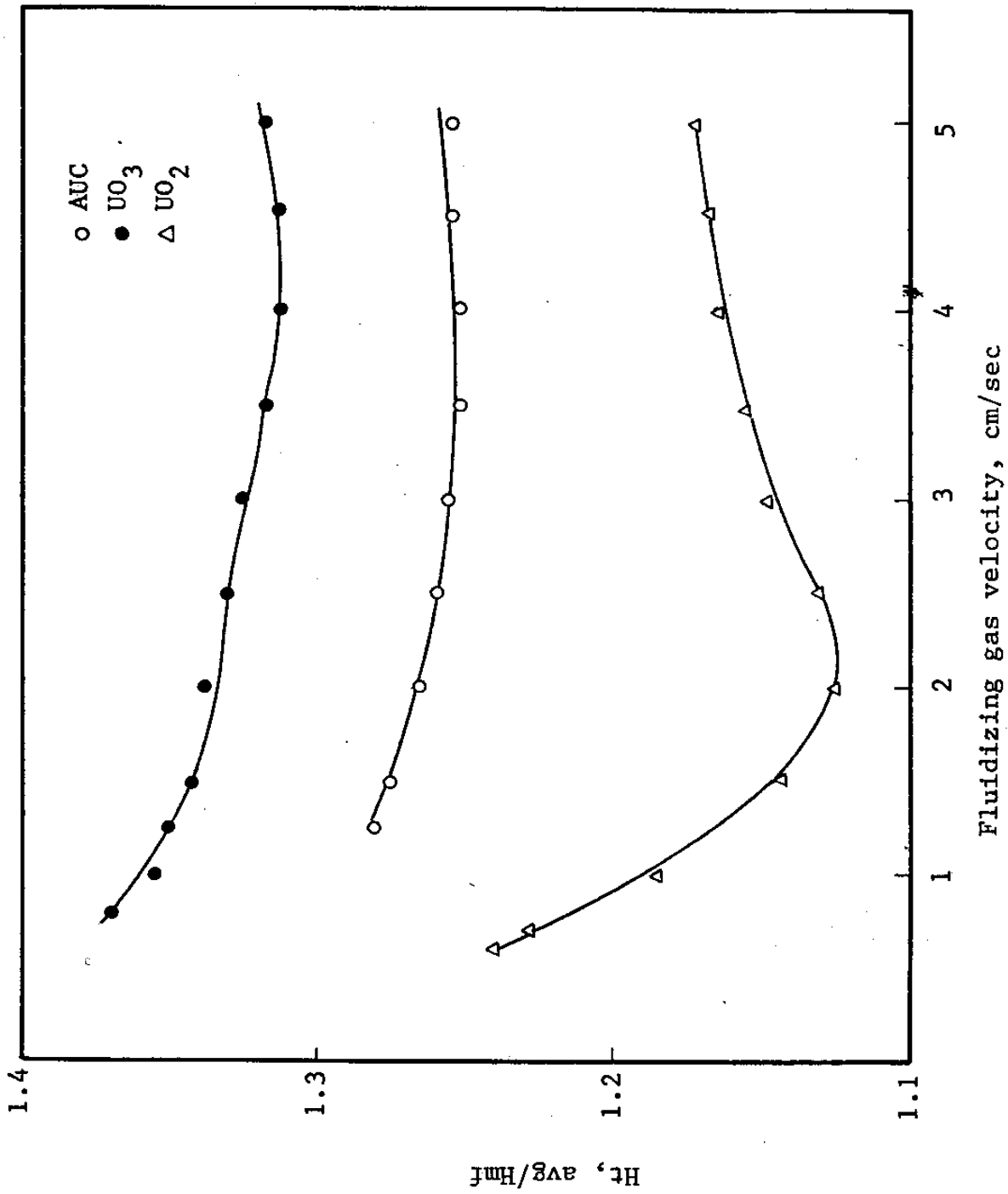


Fig. 2.13. Effect of fluidizing gas velocity on average total bed height.

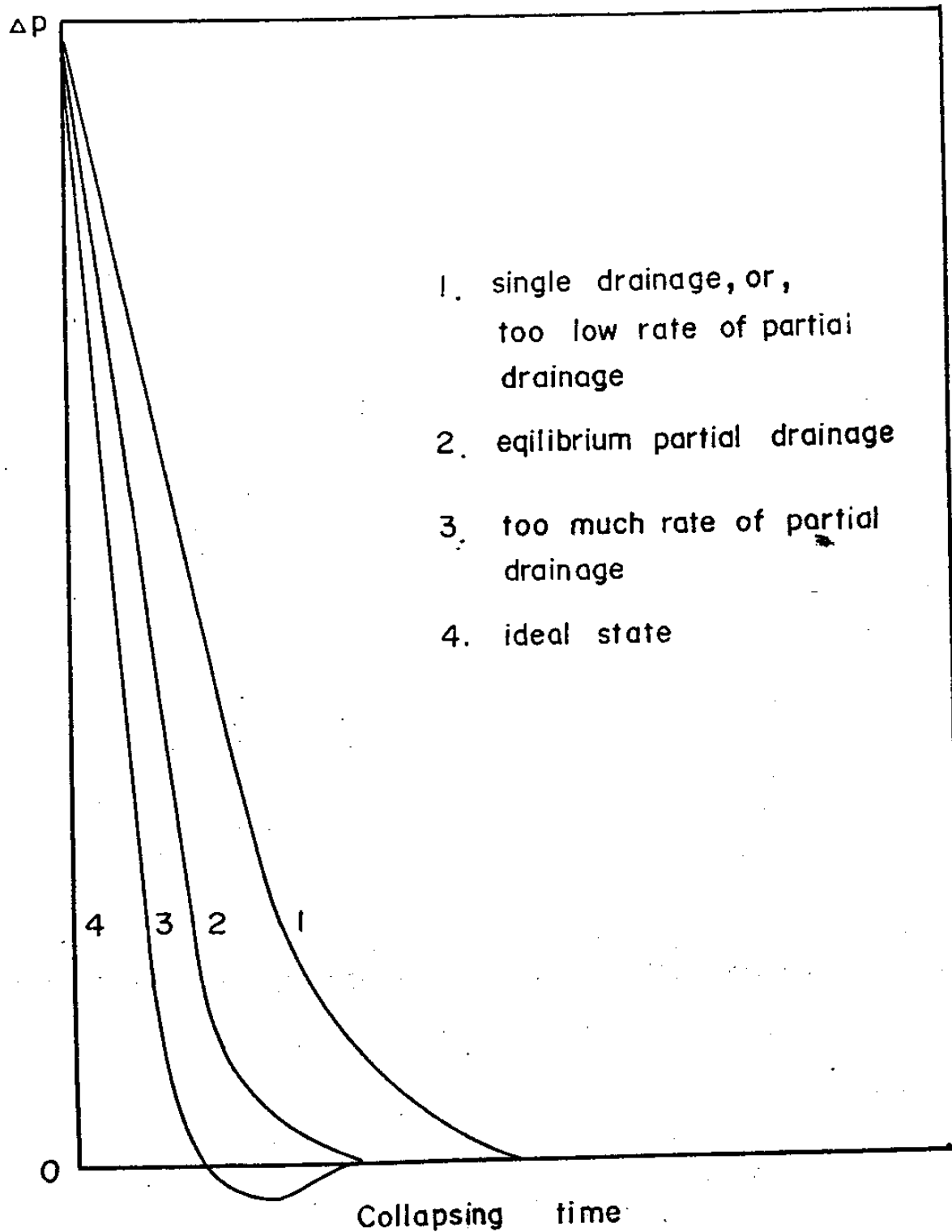


Fig.2.14. Variation of the differential pressure ( $\Delta P$ ) profiles according to the drainage pattern.

동층 입자로의 momentum 전달양은 다음과 같이 계산될 수 있다. 이때 직선적으로 층이 붕괴되어 층이 다져지는 시간 (consolidation time),  $t_c$  까지만의 momentum 전달양을 고려하게 되므로

$$m_t = \int_0^{t_c} \frac{dm(t)}{dt} U_w(t) dt \quad \text{--- (5)}$$

단,  $m(t)$  = windbox 내의 기체의 무게,  $g$

$m(t)$  는 이상 기체 법칙이 성립 한다고 가정하고 실제 측정 가능한 windbox 내의 압력,  $P_w(t)$  로 환산하면

$$m(t) = \frac{M V_w}{R T} P_w(t) \quad \text{--- (6)}$$

단,  $R$  : 기체상수

$M$  : 분자량

$V_w$  : windbox 부피

따라서

$$\frac{dm(t)}{dt} = \frac{M V_w}{R T} \frac{dP_w(t)}{dt} \quad \text{--- (7)}$$

한편,

$$\Delta P_t = W/A + \Delta P_d \quad \text{--- (8)}$$

한편, distributor 에 있어서  $\Delta P_t = K_d U_o$  이므로

$$\Delta P_t = W/A + K_d U_o \quad \text{--- (9)}$$

단,  $K_d$  : distributor 고유상수

층 붕괴 과정시 실험 data (그림 2.15) 를 보면  $U_w < U_{mf}$  일때는  $U_w$  에 의한 momentum 전달을 무시할 수 있으므로  $U_w \geq U_{mf}$  이상인 경우 만 생각하면  $U_m \geq U_{mf}$  이상에서는 침강된 입자층의 공극율은  $\epsilon_{mf}$ 에

가깝고 침강되는 입자층은  $\epsilon_d$  값을 갖고 있지만 모두  $\epsilon_{mf}$  이상 이므로  $\Delta P_b$  는  $W/A$  값 모두가 걸리게 된다. 그리고  $\Delta P_b$  는 층팽창, 층 붕괴와는 관계 없으므로  $\Delta P_b$  와  $U_0$  혹은  $U_w$  사이에 hysteresis 현상은 없다. 따라서 (11) 식을 아래와 같이 쓸 수 있다.

$$\Delta P_t = W/A + K_d U_w \quad \text{————— (10)}$$

층 붕괴시  $U_w$ ,  $\Delta P_b$  는 시간의 함수이므로

$$U_w(t) = (\Delta P_t(t) - W/A)/K_d \quad \text{————— (11)}$$

그런데, 유동층 down stream 에 유체 저항이 크지 않다면

$$P_w(t) = P_a + \Delta P_t(t) \quad \text{————— (12)}$$

단,  $P_a$  : 대기압

따라서 (7) 식, (12) 식에서 대기압은 층붕괴 시간동안 일정 하다고 볼 수 있으므로

$$\frac{dm(t)}{dt} = \frac{M V_w}{R T} \frac{d\Delta P_t(t)}{dt} \quad \text{————— (13)}$$

(11), (13) 식을 (5) 식에 넣어 정리하면

$$m_t = \frac{M V_w}{K_d R T} \int_0^{t_c} \frac{d\Delta P_t(t)}{dt} \left( \Delta P_t(t) - \frac{W}{A} \right) dt \quad \text{———— (14)}$$

이 식은 층 붕괴 실험시  $\Delta P$  profile 만 가지고도 windbox 의 기체에 의한 momentum transfer 양을 정량적으로 계산할 수 있는 식이다. 이 식으로 부터  $m_t$  은 사용 기체, windbox 부피, distributor 특성, 측정 온도,  $W/A$  의 함수임을 알 수 있는데  $W/A$  는 분말의 유동성과 관계가 깊다.

그리고,  $U_w$  곡선을 얻을 수 있는 경우 다음과 같은 관계식으로 부

터도 momentum transfer 양을 계산할 수 있다. (10) 식에서 양변 미분하면

$$\frac{d \Delta Pt}{dt} = Kd \frac{dU_w}{dt} \quad (15)$$

(15) 식을 (13) 식에 대입하면

$$\frac{dm(t)}{dt} = \frac{M V_w Kd}{R T} \frac{dU_w}{dt} \quad (16)$$

(16) 식을 (5) 에 넣어 정리하면

$$m_t = \frac{M V_w Kd}{R T} \int_0^{t_c} \frac{dU_w}{dt} \cdot U_w dt \quad (17)$$

(라) 층 붕괴 실험과 농후상 특성

그림 2.15에는 AUC, U03, U02 분말을 층 붕괴 실험시 평형 부분 배기법으로 실시 했을때 windbox 와 free board 사이의 압력차 변화 곡선이며 그림 2.16 은  $U_w(t) = (\Delta Pt(t) - W/A)/K_d$  의 관계식에서 구한 U02 분말 유동층의  $U_w(t)$  의 변화곡선인데 AUC, U03 분말의 경우도 거의 일치함을 보였다.  $U_w < U_{mf}$  적은 경우 windox 로 부터의 momentum 전달은 무시할 만하다. 식 (17) 로 부터  $M=2.89$  g/mole,  $V_w=443$  cm<sup>3</sup>  $K_d=30$  mmH<sub>2</sub>O/(cm/sec),  $R=8.206 \times 10$  cm mmH<sub>2</sub>O/(mole °K),  $T=293$  °K 를 넣고  $\Delta U_w / \Delta t$   $U_w$  는 도표 적분하여 구하면 각 분말의 경우 모두 0.02 g cm/sec 로 층 내로의 momentum 전달은 무시할 만하다고 판단된다.

그림 2.17 에는 걸보기 가스 속도 50 mm/sec 에서 무차원화된 층 붕괴 곡선을 나타 내었는데 AUC, U03, U02 분말 모두 A 그룹 분말의 전형적인 특성인 직선 형태를 나타내고있다. 이 직선의 기울기는  $U_c t_c / H_{mf}$  로 층 압축 (bed consolidation)이 시작되는 시간  $t_c$  와 최소 유동화 상태에서의 높이  $H_{mf}$  를 알고 있으면 층 붕괴 속도  $U_c$  을 알 수 있다.

한편, 시간 0 으로 외삽하여 그 높이를 구하면 그때의 높이가 농후상의 높이가 되는데 다음으로 부터 농후상의 공극율을 구할 수 있다.

$$\epsilon_d = 1 - \frac{W}{\rho_{ap} A H_d} \quad (18)$$

단,  $W$  = 층 무게

$\rho_{ap}$  = 입자 밀도

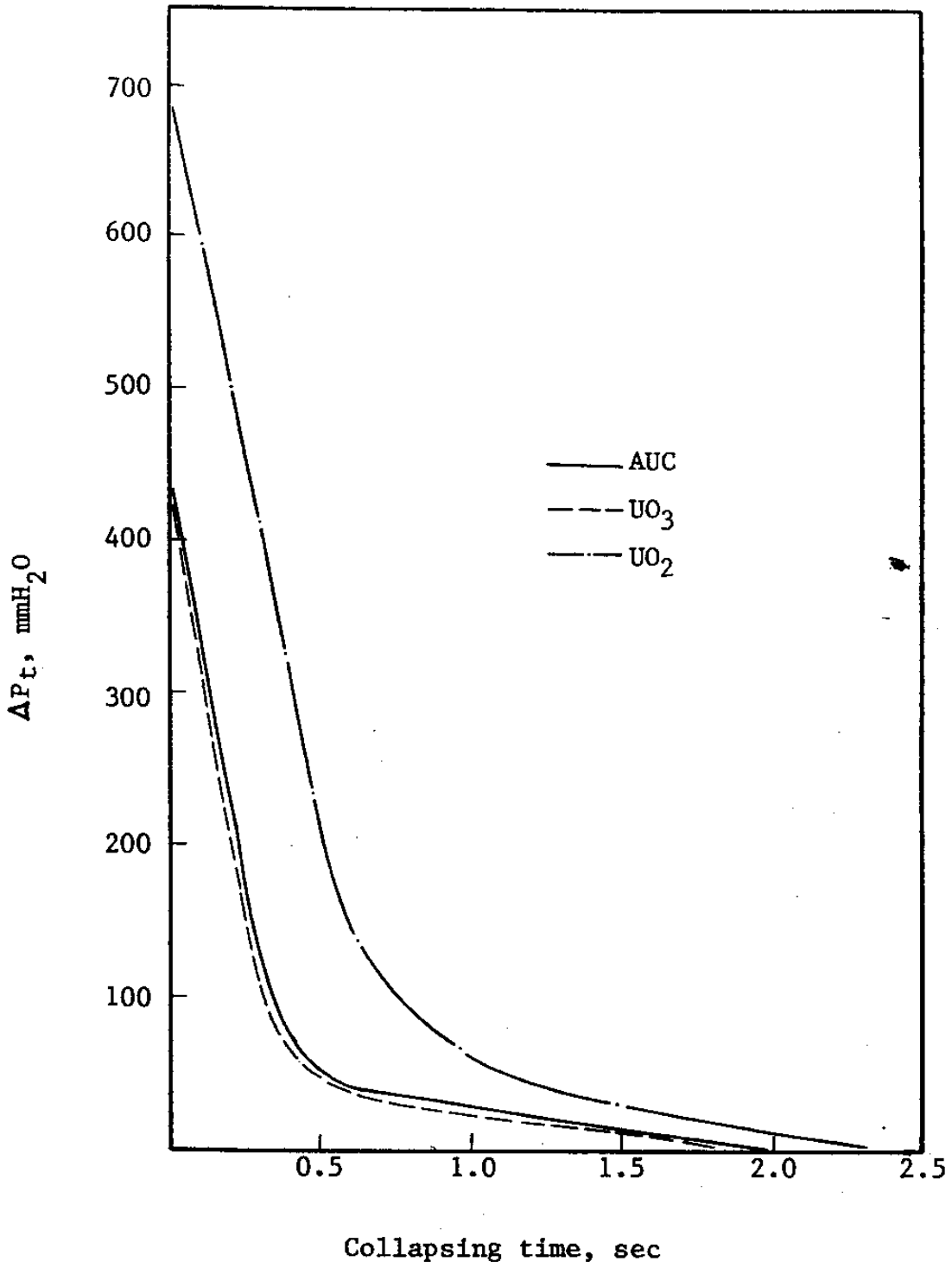


Fig. 2.15.  $\Delta P_t$  profiles during collapsing bed by the equilibrium partial drainage method at  $U_o = 50$  mm/sec.

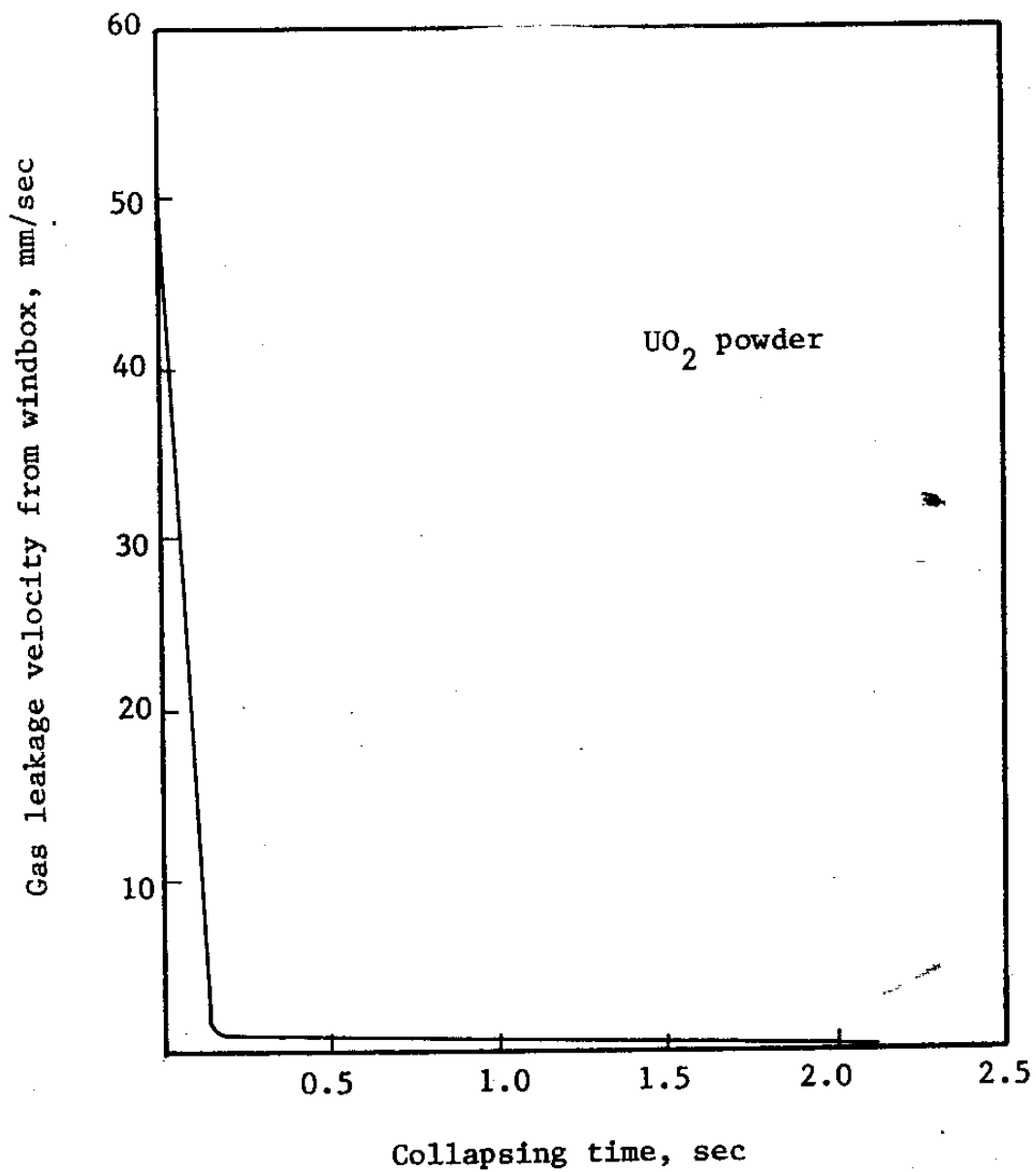


Fig. 2. 16. Gas leakage velocities from windbox  
at  $U_0 = 50$  mm/sec.



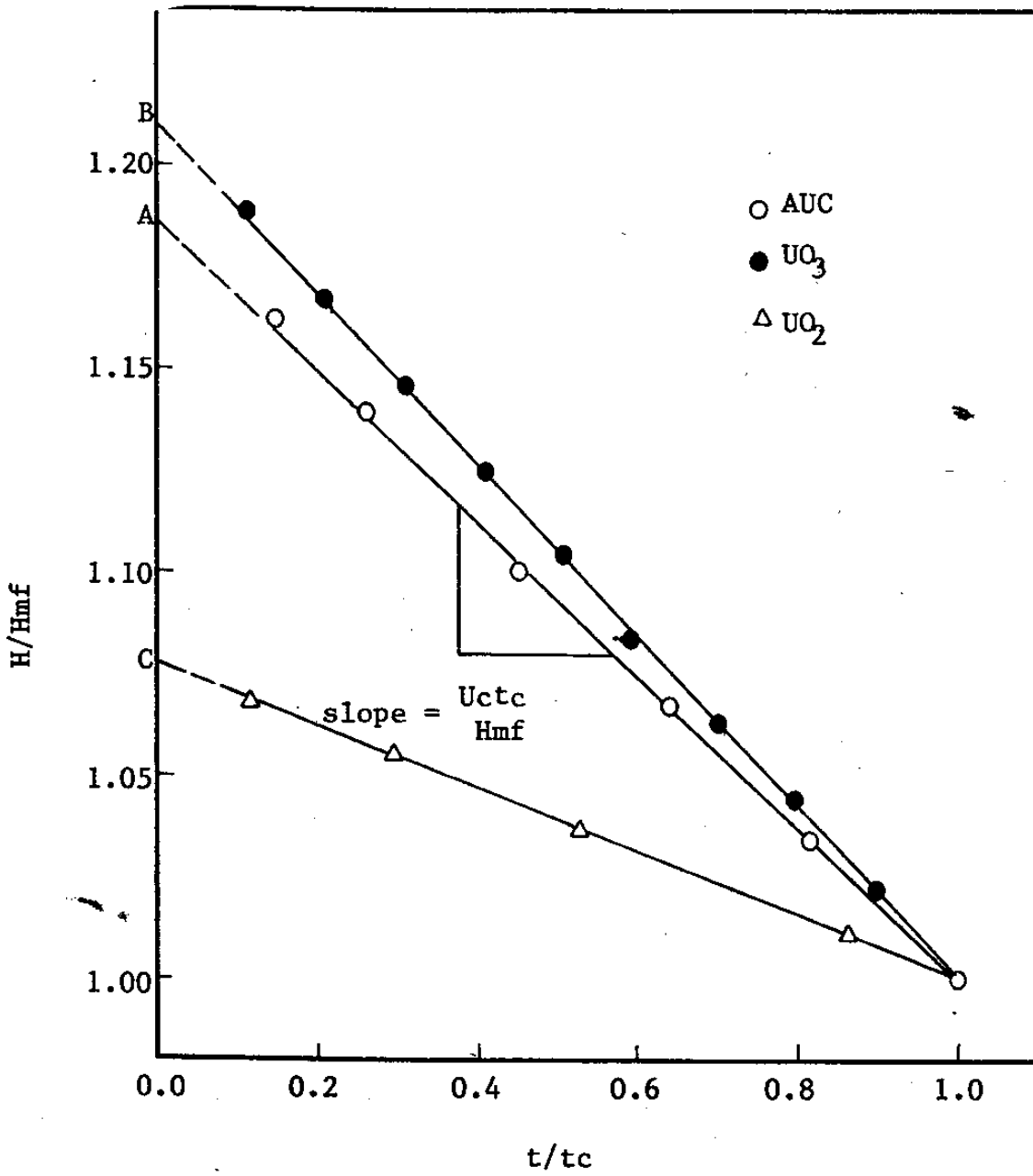


Fig. 2. 17. Generalized bed collapsing curve at  
 $U_o = 50 \text{ mm/sec.}$

A = 층 단면적

Hd = 농후상의 높이

이렇게 하여 구한 농후상의 공극율을 그림 2.18 에 나타내었다. 농후상의 공극율 역시 비 기포 발생 영역에서는 증가였다가 최소 기포 발생점 이상에서는 다시 감소하는 현상을 보인다. 이 현상은 미세 공동 (microcavity) 이 유속 증가로 인해 생성 및 성장 하다가 최

올리면 미세 공동 구조가 깨어져 이러한 hump 현상을 보이게 된다[4,10].

이후 계속 유속을 올리면 농후상의 높이는 변하지않고 일정하게 되는데 이때의 유속이 최소 자유 기포 발생 속도 (freely bubbling velocity)  $U_{fb}$  라고 부르며 이때가 cavity 가 생성되고 파괴되는 속도가 평형을 이루는 상태가 된다. AUC, U03 분말은 40 mm/sec 이었고 U02 분말은 20 mm/sec 로 가장 작은 값을 나타 내고있다. 자유 기포 발생 상태에서의 농후상의 공극율은 AUC 0.625, U03 0.557, U02 0.542 로 AUC 의 경우가 가장 높았다.

다음, 유동화 속도에 따른 층 붕괴 속도의 변화를 그림 2.19 에 나타 내었는데 유속이 증가할 수록 층 붕괴 속도가 줄어드는 것은 다른 연구자들 [2,11,12] 의 결과와 일치하고 있다. 자유 기포 발생 상태에서  $U_c$  는 AUC 분말 6.0 mm/sec, U03 분말 2.9 mm/sec, U02 분말 3.0 mm/sec 를 유지하고 있음을 알 수있다. 여기에서 층 붕괴 속도  $U_c$  는 물질 수지상 농후상의 가스속도  $U_d$  가 된다[2].

Table 2.5 에는 자유 기포 발생 상태에서의 농후상의 상태가 이상설 (two phase theory) 에서 주장하는 최소 유동화 상태에서의 벗어

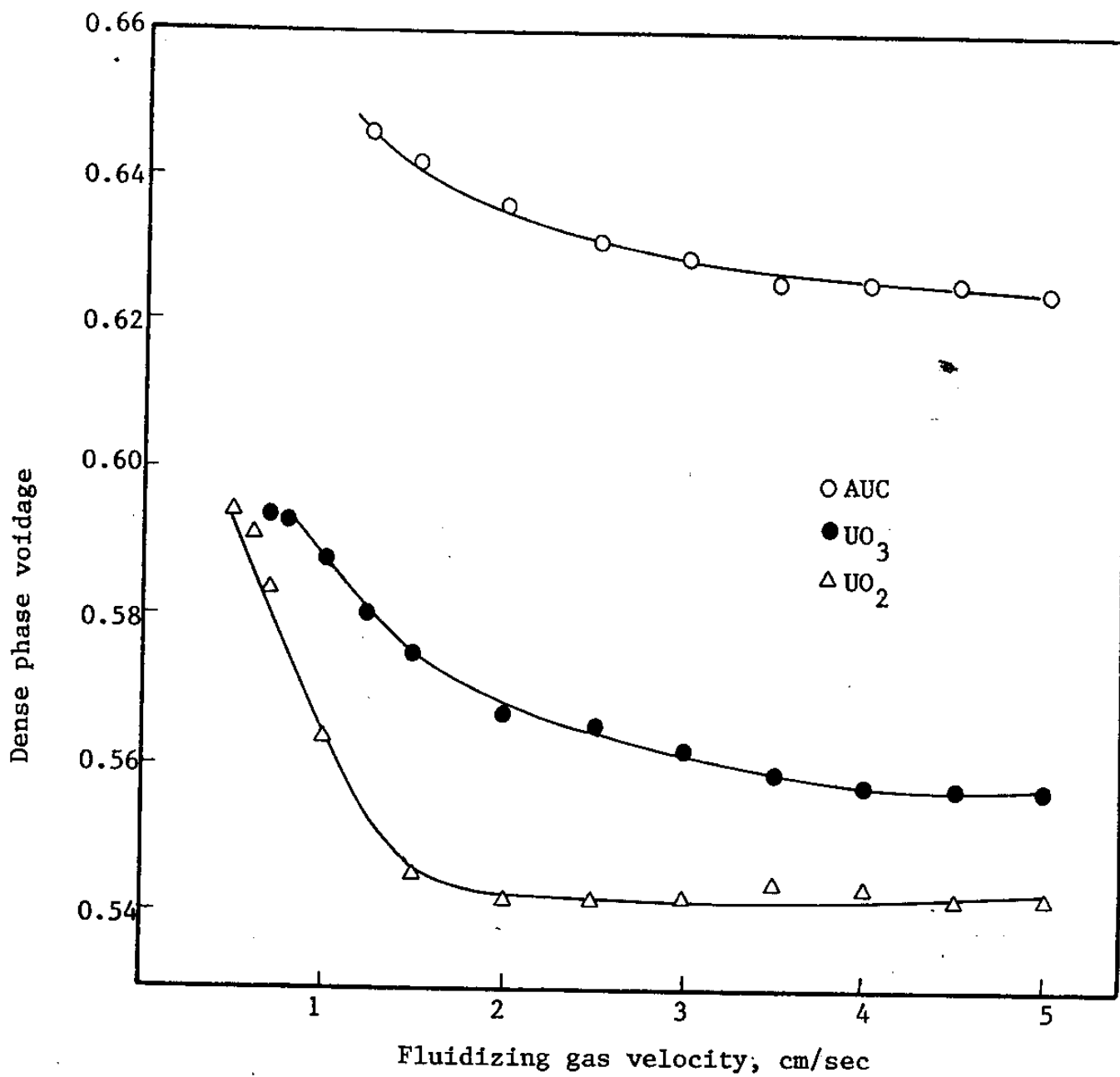


Fig. 2. 18. Effect of fluidizing gas velocity on dense phase voidage.

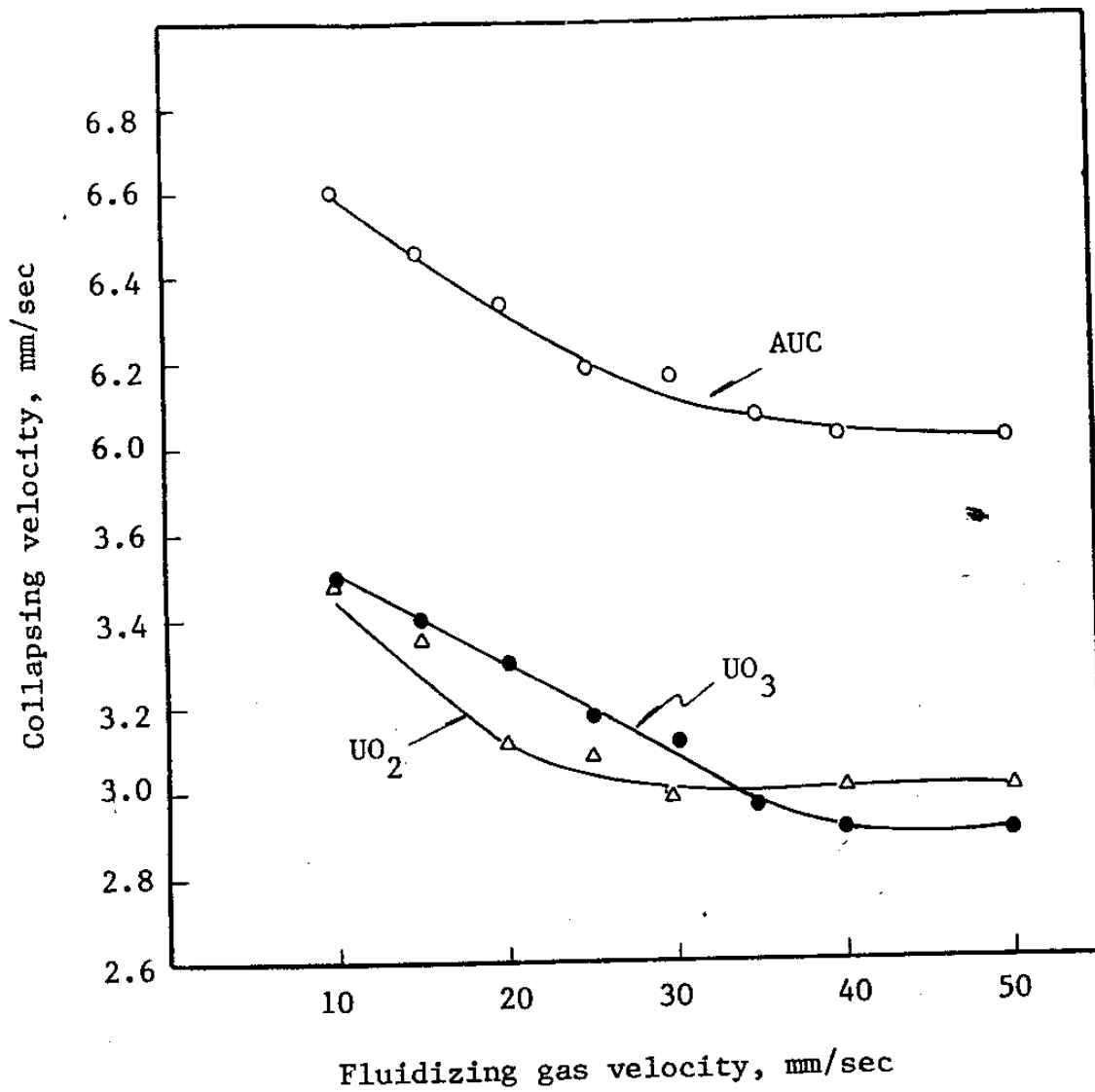


Fig. 2. 19. Effects of fluidizing gas velocity on the bed collapsing velocity.

Table 2.5.  $U_0/U_{mf}$  and  $\epsilon_d/\epsilon_{mf}$  of AUC, UO3 and UO2 powders.

	AUC	UO3	UO2
$U_d/U_{mf}$	4.0	2.4	3.0
$\epsilon_d/\epsilon_{mf}$	1.13	1.20	1.07

Table 2.6. Characteristic fluidization velocities and dense phase properties.

Item	AUC	UO3	UO2
minimum fluidization velocity, mm/sec	1.5	1.2	1.0
minimum bubbling velocity, mm/sec	8	5	4
freely bubbling velocity, mm/sec	40	40	20
dense phase voidage	0.625	0.557	0.542
dense phase gas velocity, mm/sec	6.0	2.9	3.0

남을 규명하기 위해  $U_d/U_{mf}$ ,  $\epsilon_d/\epsilon_{mf}$  를 계산하여 보았다. 각 경우 농후상 개스속도는 최소 유동화 속도의 2.4~4 배 정도, 농후상 공극율은 최소 유동화 상태의 공극율의 7%~20% 정도 벗어나고 있는데 이로 부터 본 연구에 사용한 영역의 분말들에 대해서는 이상설이 적용 안되고 있음을 알 수 있다. Table 2.6 에는 지금까지 측정된 특성 속도 및 농후상의 특성을 정리하여 놓았다.

### (3) 기포상 특성

AUC, UO3, UO2 각 분말 모두 초승달 모양의 spherical cap 형태를 나타내고 있었다. 그의 전형적인 모양을 그림 2.20 에 나타내었는데 wake angle 은 75° 정도 이었고 wake 분율을 0.7 정도 되었다. 이 기포 모양은 입자크기 60  $\mu\text{m}$  의 Synclyst catalyst 층의 기포 모양 [13] 과 매우 유사했다.

유동층 농후상의 유효 점도를 계산하기 위해 액상 기포와의 analogy 에 기초한 Grace [14] 가 제안한 다음식을 사용하였다.

$$\Theta_w = 50 + 190 \exp(-0.62 \text{Re}_b) \quad (19)$$

단,  $\Theta_w$  : wake angle, degree

$\text{Re}_b$  : bubble Reynolds number

$$\text{Re}_b = \frac{D_e U_{br} \rho_d}{\mu_d} \quad (20)$$

단,  $D_e$  : equivalent bubble diameter, cm

$U_{br}$  : bubble rising velocity, cm/sec

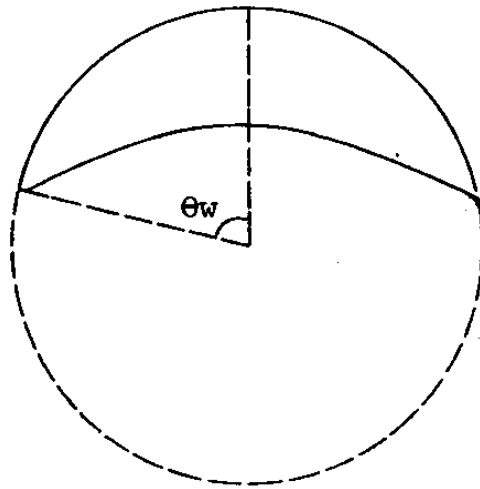


Fig. 2.20. Typical bubble shape definition of wake angle  $\theta_w$ .

$\rho_d$  : dense phase density, g/cm<sup>3</sup>

$\mu_d$  : effective viscosity of dense phase, g/cm sec

(19) 식에 실험에서 구한  $\Theta_w$  값을 넣고  $Re_b$  를 구한다음 (20) 식에서  $De$ ,  $U_{br}$ ,  $d$  값을 넣고  $\mu_d$  값을 구하면 된다. AUC, U03, U02 분말에 대하여 계산한 결과를 표 2.7 에 정리 하였다. 이미 발표된 Data [14] 와 비교할때 AUC 와 U03 분말의 경우 4.26 g/cm sec, 4.83 g/cm sec 로 작은 범주의 값을 보이고 있었으며 기포 모양이 비슷한 Synclyst 분말의 4 g/cm sec 와 거의 비슷한 값을 나타내고 있었다. U02 의 경우는 예상보다 비교적 큰값을 보이고 있다.

기포의 체류량 (hold-up)은 다음 식에 의해 계산하였다.

$$\delta = \frac{H_{t, avg} - H_d}{H_{t, avg}} \quad (21)$$

단,  $H_{t, avg}$  = 평균 전체층 높이

$H_d$  = 농후상 높이

$H_d$  값은 층 붕괴 방법에 의해 구하였으며 계산된 평균 기포 체류량을 그림 2.21 에 나타냈다. 유속이 증가 할수록 기포 체류량이 증가 함을 알 수 있었다. 기포 상승 속도 및 equilibrium bubble diameter 는 Barreto 등 [15]이 제안한 다음식에 의하여 구하였다.

$$U_{br} = (U_o - U_c) / \delta \quad (22)$$

단,  $U_c$  : 층 붕괴 속도

$\delta$  : 기포 분율



Table 2.7. Calculation of bed viscosity.

Item	AUC	U03	U02
$\Theta_w$ , degree	75	75	75
Re <sub>b</sub>	19.34	19.34	19.34
De, cm	1.02	1.66	1.5
U <sub>br</sub> , cm/sec	80	58	58
$\rho_{ap}$ , g/cc	2.70	2.2	4.65
$\epsilon_d$	0.625	0.557	0.542
$\rho_d = \rho_{ap} (1 - \epsilon_d)$ , g/cc	1.01	0.97	2.13
$\mu_d$ , g/cm sec	4.26	4.83	9.58

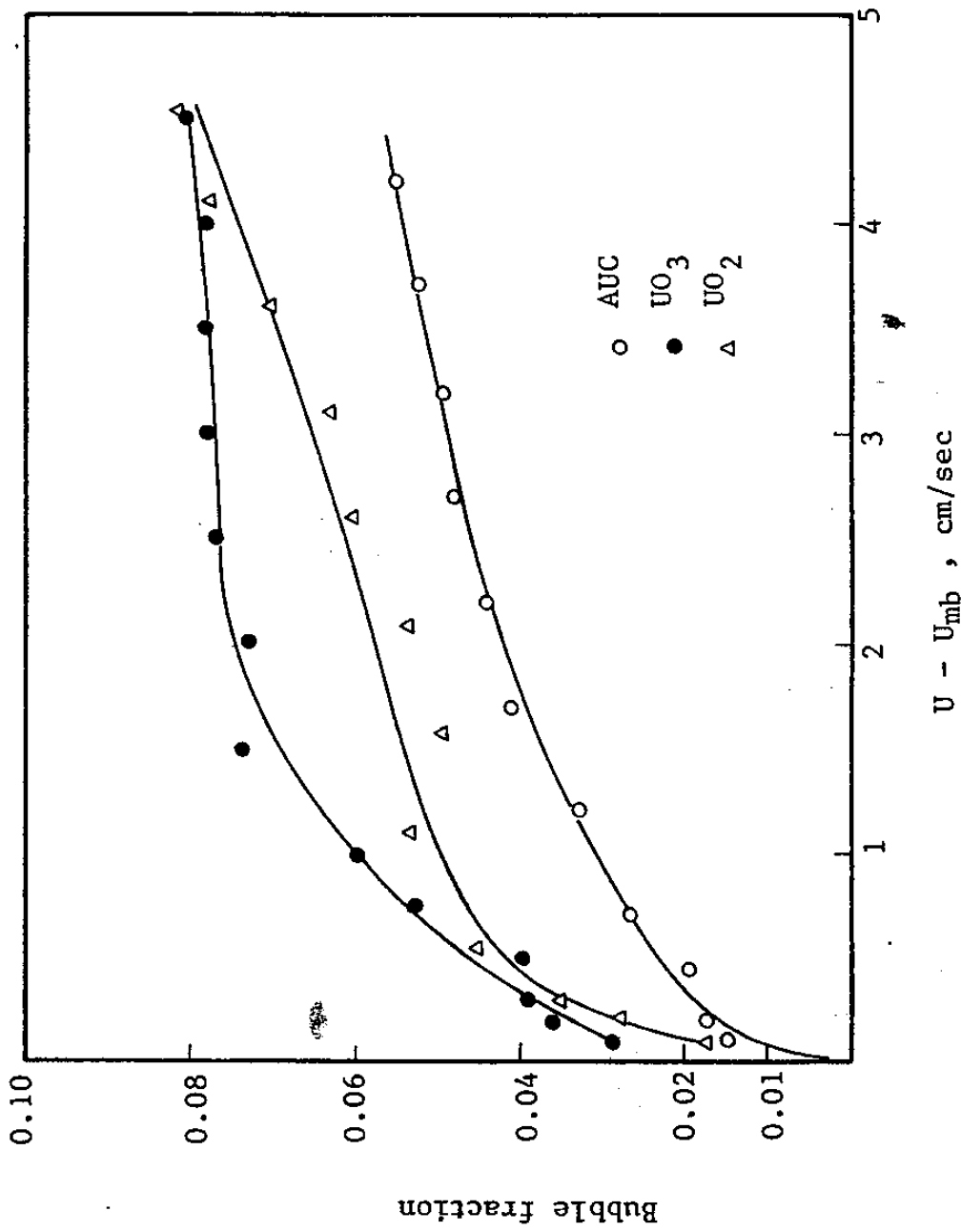


Fig. 2.21. Effect of fluidizing gas velocity on bubble fraction.

$$C = 2.77 \Delta (1 - 0.99Y \Delta) \text{ ————— (23)}$$

$$\Delta = U_0 - U_c \text{ ————— (24)}$$

$$Y = (1 - U_{mf}/U_c) U_{mf} \text{ ————— (25)}$$

단,  $U_{mf}$  : 최소 유동화 속도

기포 상승 속도 계산 결과는 그림 2.22 에 나타냈는데 유속이 증가 할수록 기포 속도가 증가 하였고 유속 50 mm/sec 에서 AUC 는 80 cm/sec,  $U_{O3}$  와  $U_{O2}$  는 58 cm/sec 정도로 비슷한 값을 보였다. 기포 경 계산 결과는 그림 2.23 에 나타 냈는데 AUC 는 유속 30 mm/sec 근방에서 부터 기포경 증가가 둔화됨을 보이며 유속 50 mm/sec 에서 기포경은 AUC 10 mm,  $U_{O3}$  16.5 mm,  $U_{O2}$  14.9 mm 로  $U_{O3}$  분말의 경우가 가장 크게 계산 되었다. 앞으로 실험적으로 위의 사실을 좀더 명확히 밝힐 필요가 있다.

#### (4) 유동성 검토

##### (가) 분체 특성, 유동 특성, 압력 변동 특성과 유동성

유동 특성과 관련된 분체 특성 중 tapped density 와 bulk density 의 비인 Hausner Ratio 와 repose angle에 관하여 살펴 보았고 기체 유동층에서는 유동 현상 관찰, 층 무게와 압력차 비, 압력차 값의 안정성, 최소 기포 발생 속도와 최소 유동화 속도의 비  $U_{mb}/U_{mf}$ , 층 팽창 현상, 층 붕괴 속도,  $n/4.65$ ,  $U't/U_t$  등에 대한 결과를 표 2.8 에 정리 하였다. 이 결과를 보면 부분적으로는 그룹 C 분말의 특성을 보이는 항목도 있지만 전반적으로는 세 분말 모두 유동 특성이 좋은

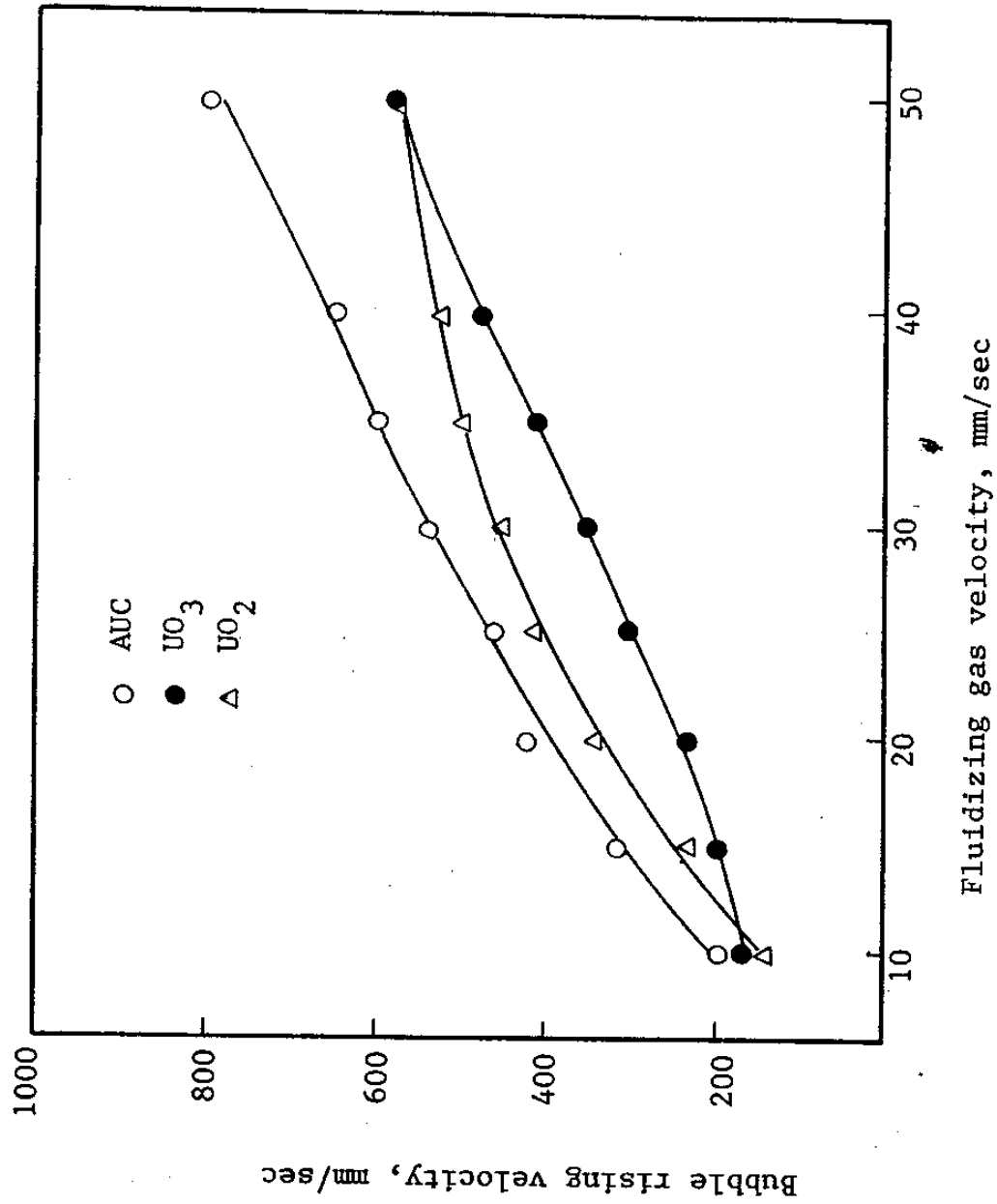
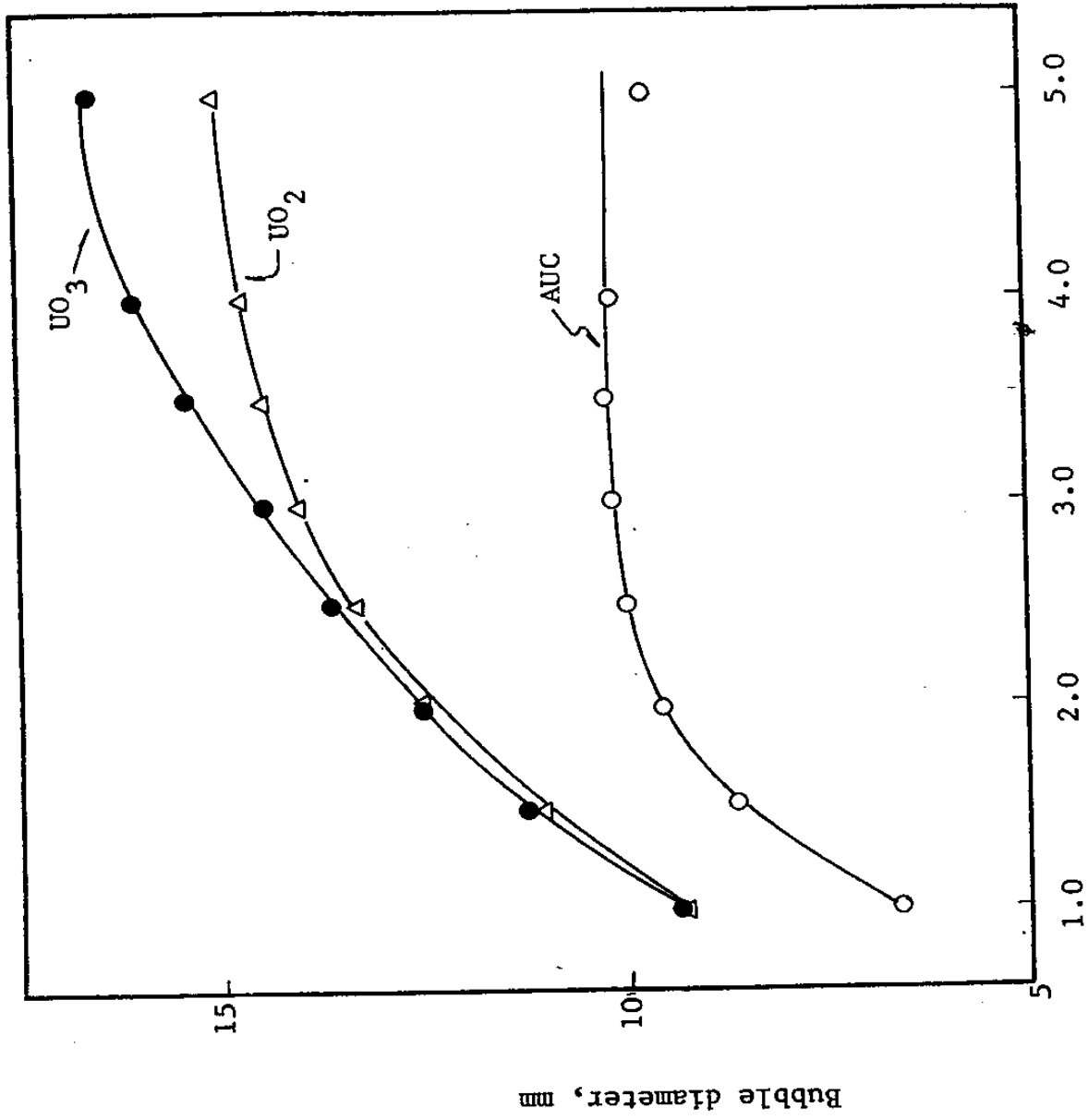


Fig. 2.22. Calculated bubble rising velocities.



Fluidizing gas velocity, mm/sec

Fig. 2.23. Calculated bubble diameters.

Table 2.8. Classifying powder group by Geldart's criteria.

Item	Criteria	AUC		U03		U02	
Visual observation	absence of cracks/channels	smooth	A	smooth	A	smooth	A
$\Delta P_b/(W/A)$	$\simeq 1$	0.96	A	0.97	A	0.99	A
$\Delta P$ measurement	stability, reproducibility	stable	A	stable	A	stable	A
Umf measurement	clear	clear	A	not very clear	AC	clear	A
Umb/Umf	>1	5.3	A	4.2	A	4.0	A
bed expansion	presence of hump	yes	A	yes	A	yes	A
rate of bed collapsing	0.2-0.6 (cm/sec)	0.6	A	0.29	A	0.3	A
Hausner Ratio	<1.22;A,>1.4;C	1.415	C	1.333	AC	1.332	AC
$n/4.65$	$\simeq 1$	2.39	AC	1.30	A	1.8	A
$U' t/U_t$	$\simeq 1$	16.65	C	3.25	A	3.0	A

그룹 A 분말의 특성을 나타내었다.

한편 또 다른 방법인 층의 압력차 변동 신호로부터 유동성을 평가하고자 대표적으로 U02 분말의 경우 층의 압력차 변동을 측정하였다. 이때의 파형을 그림 2.24 에 나타내었고 그림 2.25 은 이것의 스펙트럼 밀도 함수를 U02 분말의 domain frequency 는 4.1 Hz 이고 RMS (Root Mean Square) 값은 0.419 mm H2O 이다. 한편, 표 2.9 에는 glass bead [16] 와 U02 분말의 유동성 지수 (fluidization quality index) 를 다음식으로 구하여 나타내었다.

$$\text{유동성 지수} = \frac{\text{RMS} \times 100}{\text{domain frequency}} \quad (\text{mm H}_2\text{O/Hz}) \quad (26)$$

U02 분말의 경우가 glass bead 경우에 비해 1/47~1/113로 작은 만큼 더 유동성이 양호함을 알 수 있었다. 이는 U02 분말의 경우 농후상의 공극을 증대로 인하여 점도가 낮게 되어 기포의 크기가 작게 되는 때문이다. 따라서 층 표면에서 터지는 기포의 압력과 크기가 작게 되고 domain frequency 는 상대적으로 크게되어 전체 유동성 지수가 작게된다.

#### (나) 입자간 인력과 유동성

분체층의 입자간 인력을 측정 하기위해 분체층의 인장 응력을 측정하여 이로 부터 입자간 인력을 계산 하였다. 분체층의 공극율에 따른 인장 강도 측정 결과를 그림 2.26에 나타나 있다. 제한된 공극율 범위내에서 측정하게된 이유는 장치 특성상 분말 가압의 제한성과 분말 특성 때문이었다. 공극율이 커짐에 따라 모든 분말의 인장 강도가

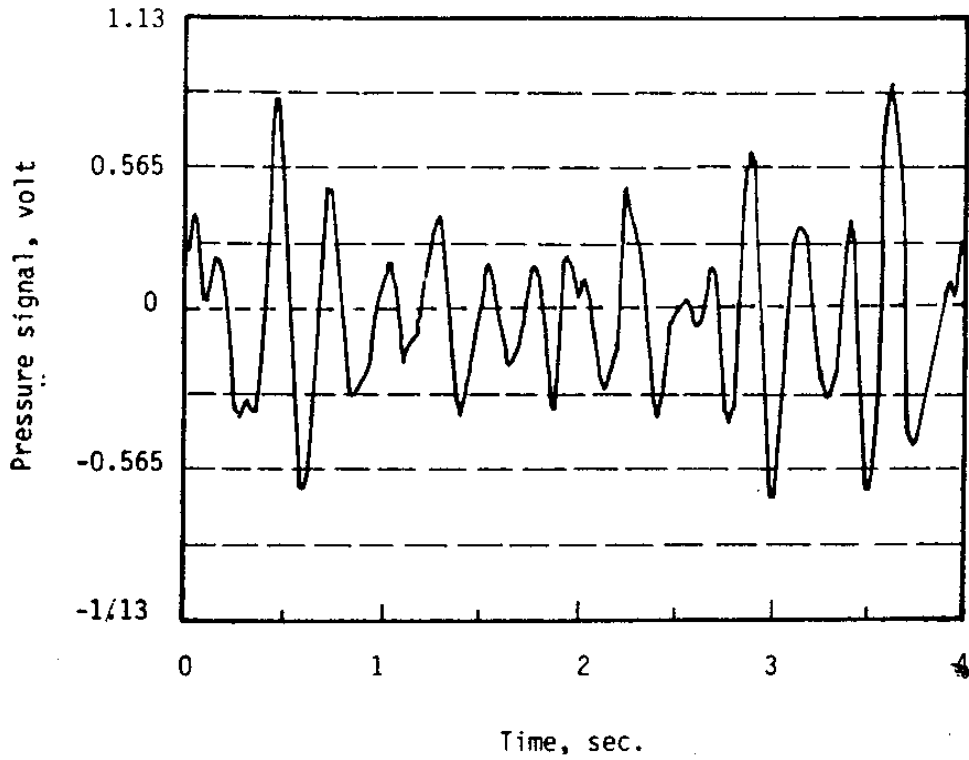


Fig.224. Differential pressure fluctuation signal.

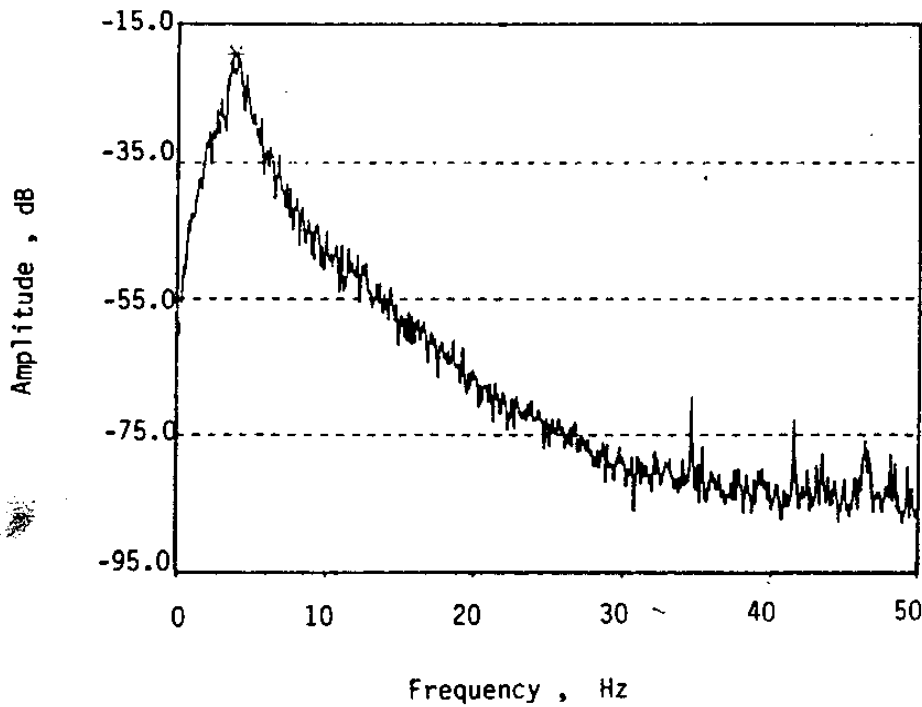


Fig.225. Spectrum density function of  $UO_2$  powder at  $U_0 = 7$  cm/sec.



Table 2.9. Fluidization quality index.

Powder	mean size, $\mu\text{m}$	density, g/cc	fluidization quality index, mmH <sub>2</sub> O/Hz
Glass beads	710	2.55	476
Glass beads	482	2.55	680
Glass beads	279	2.55	1156
UO <sub>2</sub>	25.7	4.66	10.2

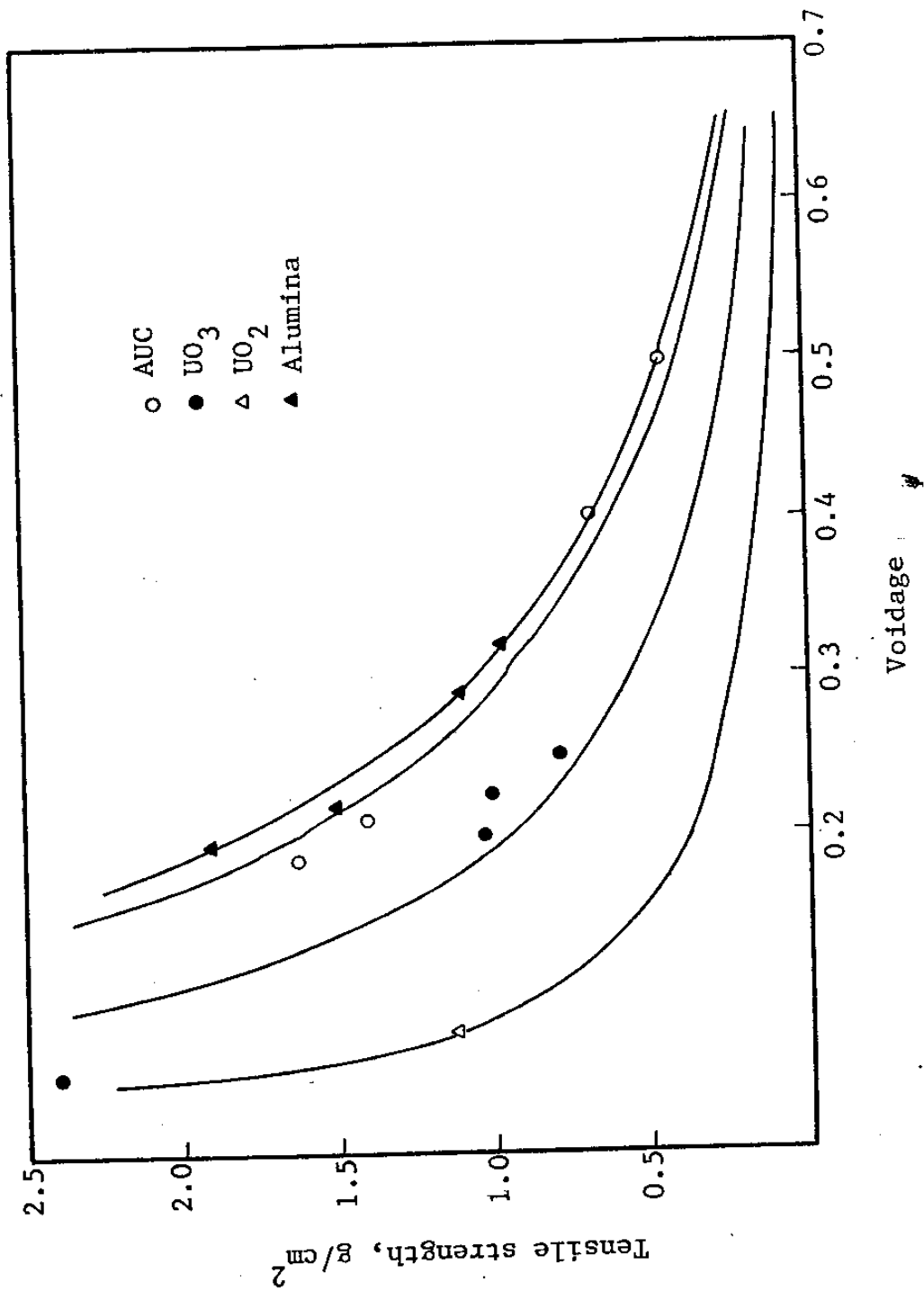


Fig. 2.26. Variation of tensile strength with void fraction by break-off test.

감소하고 같은 공극율에 있어서 Alumina, AUC, UO3, UO2 의 순으로 인장 강도가 컸다. 그림 2.26 에서 실선은 다음과 같은 인장 응력과 공극율이 관계식 [17]에서 구하였다.

$$C_t = \frac{1-\epsilon}{\epsilon} \cdot \frac{F_i}{d_p^2} \quad (27)$$

단,  $C_t$  : 분말의 인장 강도, g중/cm<sup>2</sup>

$\epsilon$  : 공극율

$F_i$  : 접촉점에서 입자간 인력, g 중

공극율과 인장 강도의 실험 data를 (27) 식에 넣어  $F_i$  를 계산하고 이  $F_i$  값을 다시 (27) 식에 대입 이로부터  $C_t$  와  $\epsilon$  사이의 관계식을 구하여 이를 plot 하였다. 여기서 구한  $F_i$  값은 AUC  $3.64 \times 10^{-3}$  dyne, UO3  $1.75 \times 10^{-4}$  dyne, UO2  $5.99 \times 10^{-4}$  dyne, Alumina  $1.28 \times 10^{-2}$  dyne 였다. Alumina는 Geldart 그룹 A 에 속하는 유동 특성을 가진 평균 입경  $54 \mu m$  로 참고 물질로 선택하여 비교하고자 하였다. UO2 를 기준으로 볼때 AUC 는 6.1 배 UO3 0.3 배 alumina 21.4 배로 나왔다.

한편, 유리면과 입자간 인력으로 부터 상대적인 입자간 인력을 예측하며 보았다. 이 결과를 표 2.10에 나타내었다. 유리면에 부착되어 있는 가장 큰 입자를 현미경 사진을 찍어 (그림 2.27) 그 무게를 계산하였는데 UO3 와 UO2 는 상호인력이 거의 비슷하였고 AUC 는 UO2 의 약 3.2 배, Alumina 는 14.9 배였다.

두가지 측정 방법으로 구한 결과를 비교하여 볼때 그 크기의 자리 수도 비슷하였고 그 크기의 경향도 Alumina, AUC, UO2, UO3 순이 었

으며 UO<sub>2</sub> 기준으로 그 크기비를 살펴 볼때 그 경향도 대체로 일치 하였다. 이를 정리하여 표 2.11 에 나타냈다.

그리고, 자유 기포 발생 상태인 유속 50 mm/sec의 유동층에서 농후 상의 인장 강도는 실제 측정이 매우 어렵기 때문에 그림 2.26의 관계가 유동층 농후상에서 적용될 수 있다고 가정 하였을 경우 AUC 0.247 g/cm<sup>2</sup>, UO<sub>3</sub> 0.185 g/cm<sup>2</sup>, UO<sub>2</sub> 0.075 g/cm<sup>2</sup> alumina 0.30 g/cm<sup>2</sup> 로 나왔다.

각 입자에 대하여 입자간 인력과 입자의 중력 그리고 입자에 걸리는 drag force 를 구하여 서로 비교하여 보았다. 입자의 중력은 평균 크기로 부터 구하였고 입자간 인력은 break-off test 결과를 사용 하였으며 drag force 는 입자 크기가 작고 농후상의 유속이 작기 때문에 stoke 영역의 다음식을 사용하였다.

$$F_d = 3\pi \mu dp U_d / \epsilon d \quad \text{-----} \quad (28)$$

단,  $\mu$  : 유동기체의 점도

표 2.12 에 계산된 각 힘들을 비교하여 볼때 각 분말의 경우 모두 중력에 비해 입자간 인력이 7 ~ 88 배 큼을 알 수 있다. Baerns [18] 가 발표한것과 같이 (29) 식의 유동지수가 0.001 보다 작을 때는 유동이 불가능 하다고 하였는데

$$\text{유동 지수} = \frac{F_g}{F_g + F_i} \quad \text{-----} \quad (29)$$

본 실험결과에서는 0.01~0.12 로 입자간 인력이 유동이 불가능할 정도로 지배 적이지는 않았다. 즉, 입자간 인력이 입자무게의 1000배

Table 2.11. Comparison of the results of break-off test with those of glass plate test.

test		AUC	U03	U02	Alumina
break-off test	interparticle force, dyne	$3.64 \times 10^{-3}$	$1.75 \times 10^{-4}$	$5.99 \times 10^{-4}$	$1.28 \times 10^{-2}$
	ratio	6.1	0.3	1	21.4
glass plate test	interaction force, dyne	$1.2 \times 10^{-3}$	$3.5 \times 10^{-4}$	$3.7 \times 10^{-4}$	$5.5 \times 10^{-3}$
	ratio	3.2	0.95	1	14.9

Table 2.12. Comparison of particle gravity force, interparticle force and drag force.

Item	AUC	U03	U02	A1203
particle gravity force( $F_g$ ), dyne	$6.90 \times 10^{-5}$	$2.40 \times 10^{-5}$	$4.06 \times 10^{-5}$	$1.45 \times 10^{-4}$
interparticle force ( $F_i$ ), dyne	$3.64 \times 10^{-3}$	$1.75 \times 10^{-4}$	$5.99 \times 10^{-4}$	$1.28 \times 10^{-2}$
drag force ( $F_d$ ), dyne	$6.13 \times 10^{-6}$	$2.50 \times 10^{-6}$	$2.47 \times 10^{-6}$	$5.85 \times 10^{-6}$
$F_i/F_g$	53	7.3	15	88
F.I. = $F_g/(F_g+F_i)$	0.019	0.12	0.063	0.011
$F_d/F_g$	0.089	0.104	0.061	0.040

이상이면 유동이 불가능하다고 하였는데 입자간 인력이 입자 무게의 7~90 배 정도로 적당량 유동 특성에 기여하고 있다.

따라서 AUC, U03, U02 의 경우 그룹 A 의 전형적인 촉매 입자 보다 입자 크기가 작고 입자 밀도가 크에도 불구하고 좋은 유동성을 유지하는 것은 입자간 인력이 유동층내 존재하는 힘의 balance 에 기여하는 정도가 유동 가능 범위내에서 전형적인 A 그룹 분말인 알루미늄 (촉매 담체로 사용) 분말과 거의같은 정도 기여하고 있기 때문이라고 판단된다.

#### 라. 결 론

(1) AUC, U03, U02 분말에 대하여 입도 분석, 진밀도, 겉보기 입자 밀도, 탭 밀도, 벌크 (bulk) 밀도, 유동층 밀도, 안식각, 구형도등 유동특성 분석에 기본이 되는 자료를 측정하였다.

(2) AUC, U03, U02 분말에 대하여 비기포 발생 영역 층팽창은 Richardson-Zaki 식에 잘 맞음을 확인 하였고 최소 유동화 속도, 최소 기포 발생 속도, 최소 자유 기포 유동화 속도등 특성 속도를 측정 하였다.

(3) 유동 특성 분석에 필수적인 층 붕괴 실험시 배기 방법을 고려한 새로운 평형 부분 배기법을 제안 하였고 이때 windbox 의 잔여 개스에 의한 층 내부로 의 momentum 전달량을 계산하는 식을 유도 하였다.

(4) 층 붕괴 실험을 통해 AUC, U03, U02 분말에 대하여 농후상 공극율, 농후상 가스 속도, 기포 분율을 얻었고 기포 상승 속도, 기포 상당경을 계산하였다.

(5) 기포 모양으로 부터 농후상의 점도를 계산한 결과 4.26, 4.83, 9.58 g/cm sec로 다른 분말에 비해 비교적 작은 값을 보였다.

(6) 입자간 인력을 측정하기 위해 break-off test 와 glass plate test 를 실시 하였다. AUC, U03, U02 분말 각각  $3.64 \times 10^{-3}$ ,  $1.75 \times 10^{-4}$ ,  $5.99 \times 10^{-4}$  dyne 으로 두가지 방법의 경향이 비슷하게 나왔다.

(7) AUC, U03, U02 입자가 입자크기가 작고 입자 밀도가 큼에도 불구하고 좋은 유동성을 유지하는것은 입자간 인력이 입자 중력의 7~50 배로 입자간 인력이 유동 특성에 적당히 기여하여 때문으로 판단 된다.



### 3. AUC 및 UO2 분말 특성 연구

#### 가. 실험

##### 1) 실험장치

AUC 분말제조를 위한 실험 장치는 년 25톤 소결결 UO<sub>2</sub> 분말 제조 파이롯 플랜트와 년 200톤 규모 상용 공장이다. 공정계략 및 공정도는 이미 기 발표되었다. 간략하게 소개하면 다음과 같다.

AUC 분말을 제조하는 주장치와 미반응 가스의 흡수를 위한 미반응가스 흡수장치 그리고 제조된 AUC slurry 를 여과 분리시키는 filter 로 구성한다.

주장치는 AUC 분말을 제조하는 AUC 침전조와 침전물을 외부순환시키는 순환 펌프 및 반응가스의 흡수 효율을 높이기 위한 가스 흡수 노즐 box 로 구성되어 있다. 가스 흡수 노즐 box 는 두개의 분리된 노즐로 되어 있으며 각각 nozzle 로 UN 용액과 CO<sub>2</sub> 가스 그리고 암모니아와 air 를 주입한다.

미반응 가스 흡수 장치는 미반응가스의 1차 흡수를 위한 venturi scrubber 와 pall ring 으로 충전된 2차 흡수탑으로 구성된다.

AUC 침전 공정이 완료되면 AUC 침전물은 AUC 분말 여과조로 이송되며 이 여과조에서는 AUC 분말과 모액을 분리시키고, 분리된 AUC 분말은 탄산 암모늄 용액과 메탄올로 세척후 건조 된다.

여과조는 AUC 분말의 입자가 비교적 크기 때문에 가장 간단한 진공회전 여과기 형태로 되어있다.

완전 건조된 AUC 분말은 공기수송되어 유동층 반응기로 주입된다.

유동층 반응기는 크게 3부분으로 구성되는데 분말주입장치, 배소. 환원조 및 안전화조. 배소. 환원조에서 AUC 분말은 배소되어  $UO_3$ 로 변하며 다시 수소에 의해 환원되어  $UO_2$ 가 된다.  $UO_2$ 는 안전화조에서 공기에 의한 부분산화되어  $UO_{2+x}$ 가 된다. 이 공정에서는 배소. 환원 공정이 대단히 중요하며 이공정은 다시 몇개의 부공정들로 구분되는데 배소. 환원 이후 가열, 숙성 및 재환원 공정으로 구분되며 특히 열숙성 공정에서  $UO_2$  입자의 비표면적과 crystallite size가 제어된다.

#### 나. 분말의 표면 현상

AUC 입자의 Rounding mechanism에 관해 전년도에 포괄적으로 설명이 되었으며 이를 다시 요약하면 다음과 같다.

AUC 입자가 Rounding이 될때 맨처음 corner와 edge부분이 마모됨으로서 입자의 Rounding이 시작된다. 이러한 rounding의 정도는 다음과 같은 충돌의 정도에 따라 입자 표면의 surface Roughness에 영향을 주게된다.

- Pump impeller에 의한 AUC 입자의 attrition
- AUC 입자와 침전조 벽과의 충돌에 의한 attrition
- AUC 입자들과의 충돌에 의한 attrition

충돌에 의해 입자 표면 Roughness 에 가장 큰 영향을 주는 factor 는 우선 입자가 충돌하는 상태재질 및 충돌속도에 비례하게 되며 여러번 응급되고 있지만 Smooth surface 을 주기 위해서는 mild impaction 이 보다 중요하며 이러한 mild impaction 에 관계되는 것은 입자끼리의 충돌을 들수 있을 것이다.

이렇게 초기입자의 구형화 과정을 보다 간단하고 명백히 기술될 수 있으나 결정화 과정에서 구형화 되어지는 과정은 상당히 많은 논란을 줄수 있으며 본 연구에서는 pilot scale 에서 얻어진 자료를 비교 검토 함으로서 AUC 입자 Rounding mechanism 이 보다 자세히 보다 구체적으로 제시되었다.

#### 1) AUC 입자의 Rounding procedure

그림 2-28, 2-29 에는 년 25톤 pilot plant 에서 제조된 AUC 분말의 표면 사진이다. 그림 2-28은 원통형 침전조에서 제조된 AUC 표면 사진이며 그림 2-29 는 Slab type 침전조에서 제조된 AUC 표면사진이다. 두 그림에서 우리는 AUC 표면의 fine 입자의 agglomeration 을 관찰할수가 있다. 다시말해 침전조 초기 입자의 corner 와 edge 가 마모된다음 rounding 과정은 fine particle 의 agglomeration 에 의해 smooth surface 로 AUC 입자의 표면이 발전되고 있음을 알수 있으며 이는 이전보고서 에서는 기 지적 되었던 사실이다. 이와는 별도로 년 200톤 규모 UO<sub>2</sub> 분말 제조 상용공장에서 제조된 AUC 입자의 표면은 pilot plant 에서 관찰되던 AUC 표면과는 전혀 다른 표면구조를 보이

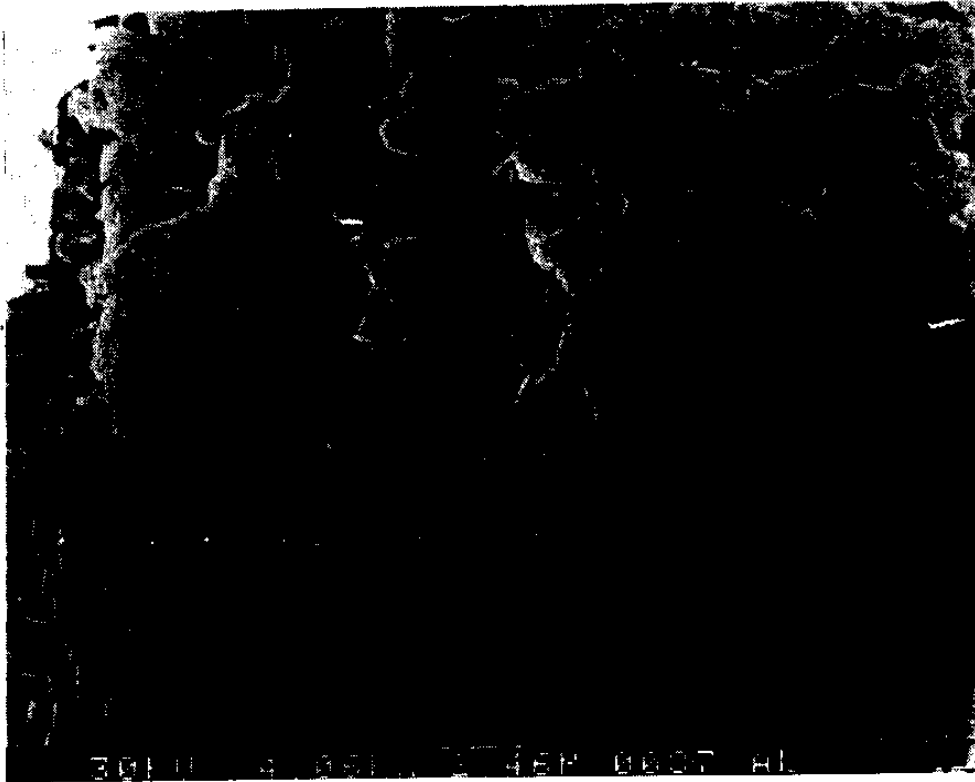


Fig. 2-28. SEM Photograph of surface of AUC.

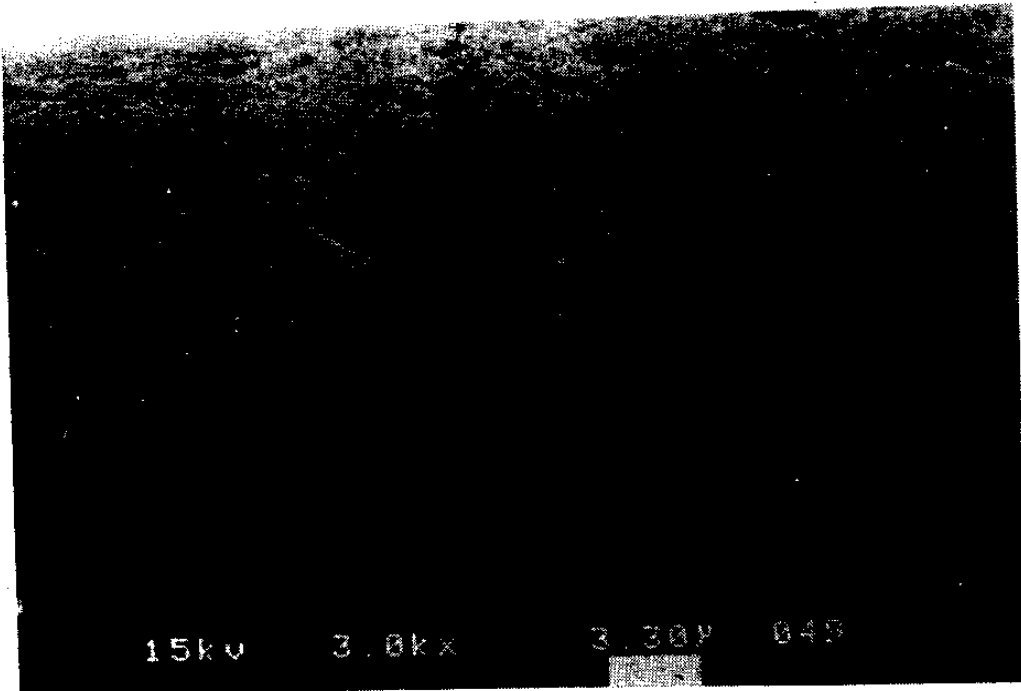


Fig. 2-29. SEM Photograph of surface of AUC.

고 있다. 이것으로 미루어볼때 AUC 입자의 Rounding mechanism 은 둘이상 존재할수 있지만 현재까지 나타난 현상으로 크게 2가지로 요약될수 있다.

- Agglomeration 의한 Rounding

- 이 현상은 AUC 입자가 Nucleation 된 다음 성장하면서 AUC 입자의 본래 결정 모양 (monoclinic type) 에서 corner 와 edge 가 마모 이런 마모 과정은 필히 Slurry density 가 낮기 때문에 (20 g-U/l) corner 와 edge 마모는 주로 pump impeller 및 crystallizer wall 과의 충돌로써 일어나기 때문에 결정화 초기때는 입자의 표면이 대단히 거칠게 나타난다.

- 결정화 시간이 경과함에 따라 결정화조내의 Slurry density 가 증가하고 slurry density 증가로 인해 Secondary nuclear 가 수 없이 생성되게 되며 특히 AUC 입자의 충돌기회는 pump impeller 에 의한 충돌 기회 보다 입자끼리의 충돌 횟수가 늘어나게 되며 이와 더불어 fine particle 인 AUC nuclear 가 비교적 큰 AUC 결정의 표면에 흡착되게 되고 이것들이 충돌 이루어 표면이 부드러운 AUC 입자가 된다.

- Mechanical 에 의한 Rounding

- 이 현상은 결정화 초기는 agglomeration 에 의한 Rounding mechanism 가 같으나 결정화가 진행되어짐에 따라 계속 mechanical 에 의한 Rounding 이어지고 있다. 그림 2-30 2-31 에는 년 200톤 UO<sub>2</sub> 분말 제조 규모 상일공장에서 제조된 AUC 분말의 표면사진들이다.

천허 표면에 agglomeration 을 관찰할수 없으며 그림 2-30을 오히려 침전 초기와 같은 표면구조를 이루고 있고 그림 2-31 은 agglomeration 상태를 관찰할수 없지만 입자표면은 매우 부드럽게 나타나고 있다. 우선 두입자의 차이를 설명하기 이전에 두그림에서 agglomeration 에 의한 rounding 이 아니고 mechanical 에 의한 rounding 만 존재해 보이는것은 AUC crystallizer 의 구조적변화 다시 말해 crystallizer 에서의 mixing 상태차이로 인한 결과로 판단된다. 그 이유는 첫째 mixing nozzle 의 induction pipe가 pump suction 쪽으로 보다 가깝게 위치하도록 설계되었는데 이것으로 인해 slurry 의 mixing intensity 가 높을것으로 판단되고 비교적 AUC 결정화 시 주입되는 gas량이 많으며 또한 crystallizer 중심에서 Bubble coalescence 및 pump 쪽으로 유입등 불규칙 하면서도 오히려 mixing intensity 를 높이는 조업되고 있는 것으로 판단된다. 이로 말미암아 입자간의 거리가 멀어지고 입자표면에서 상태속도가 증가됨으로서 fine particle 의 deposition frequency 낮아지는 것으로 판단된다. 그림 2-30 ,31 를 보면 표면의 구조가 대단히 달리 나타나고 있는데 이것은 사용

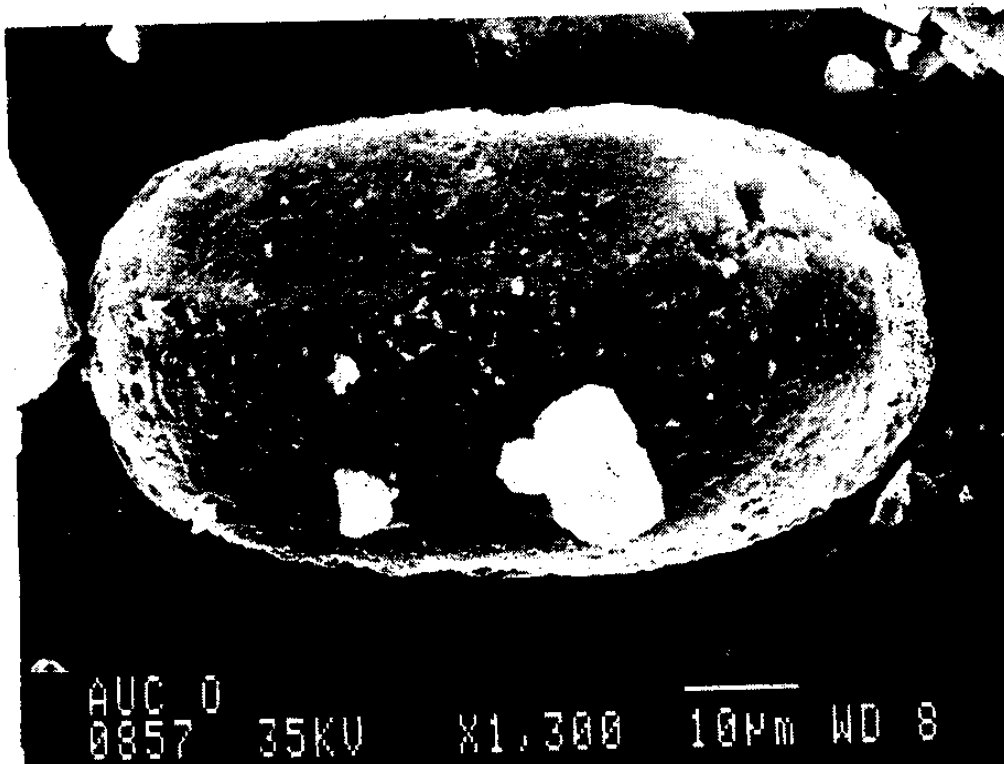
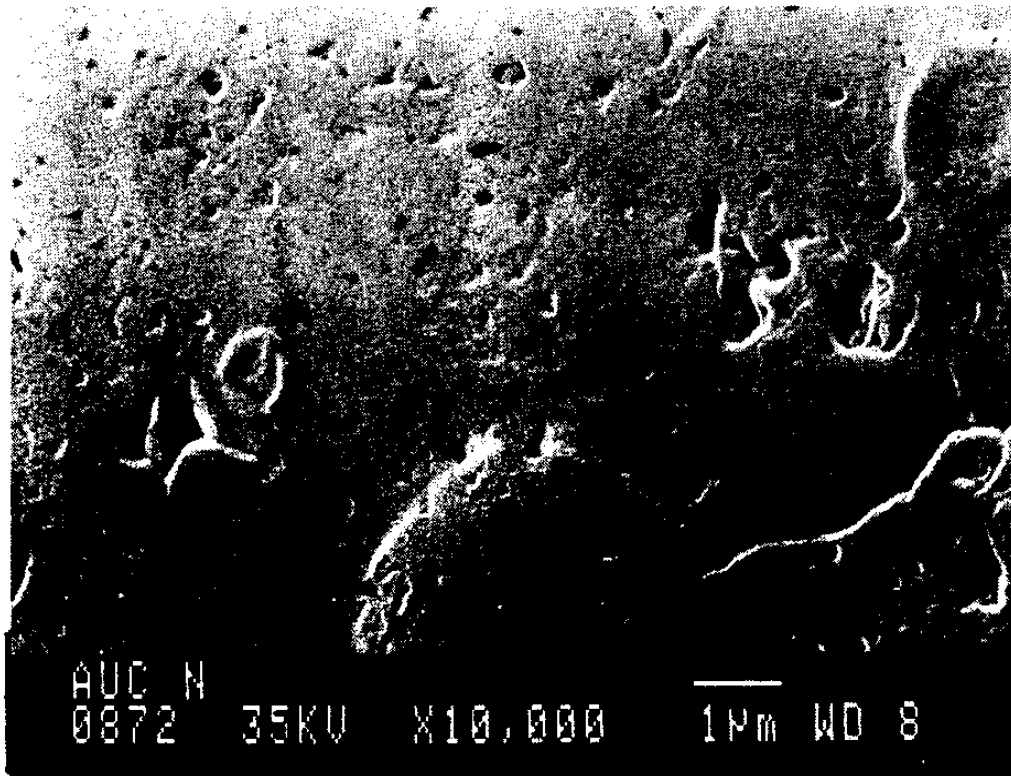


Fig. 2-30. SEM Photographs of surface (above) and overall (bellow) of AUC.

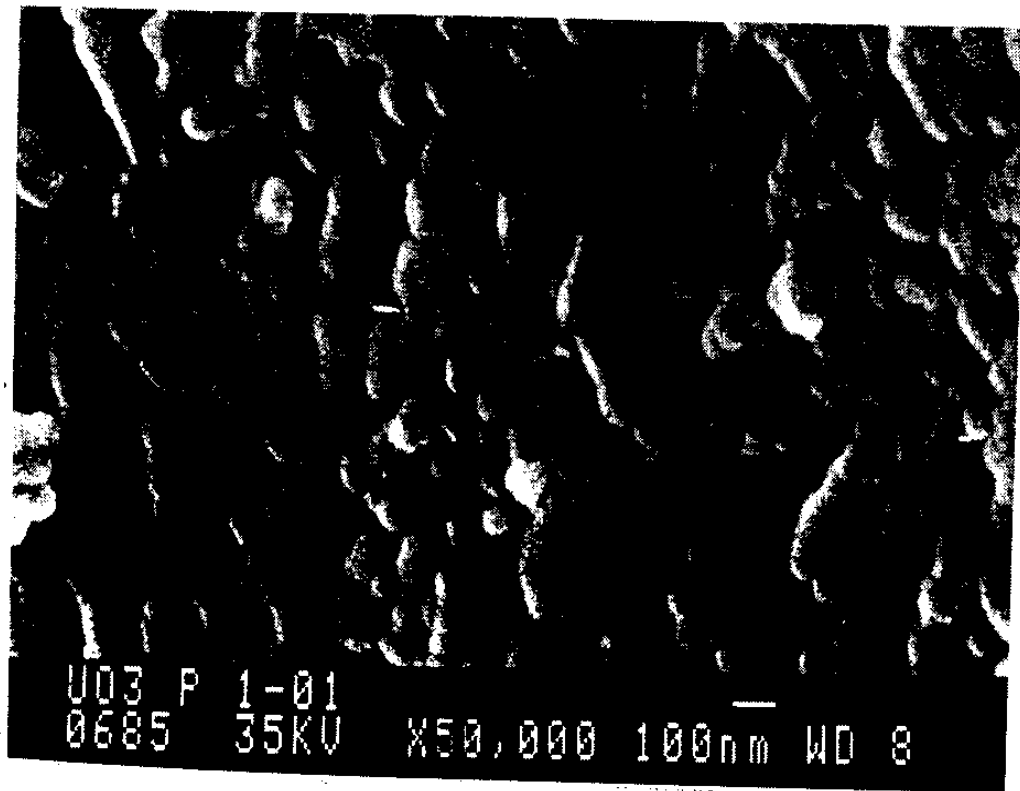


Fig. 2-32. SEM Photograph of UO<sub>3</sub> surface.

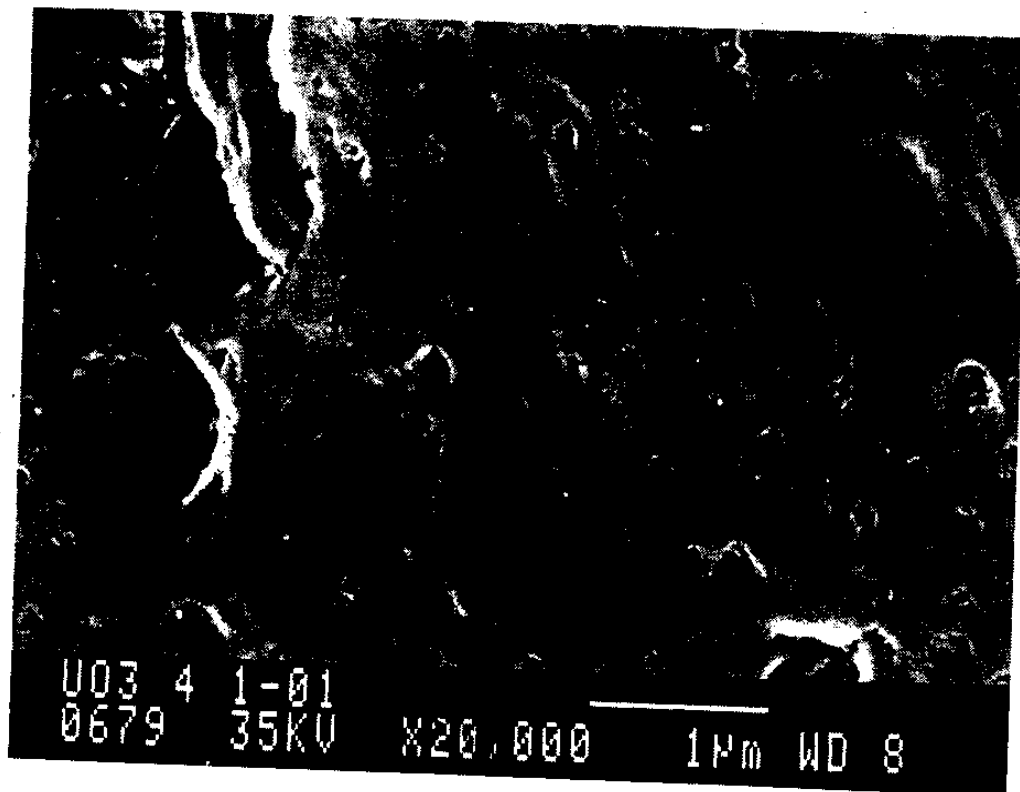


Fig. 2-33. SEM Photograph of UO<sub>3</sub> surface.



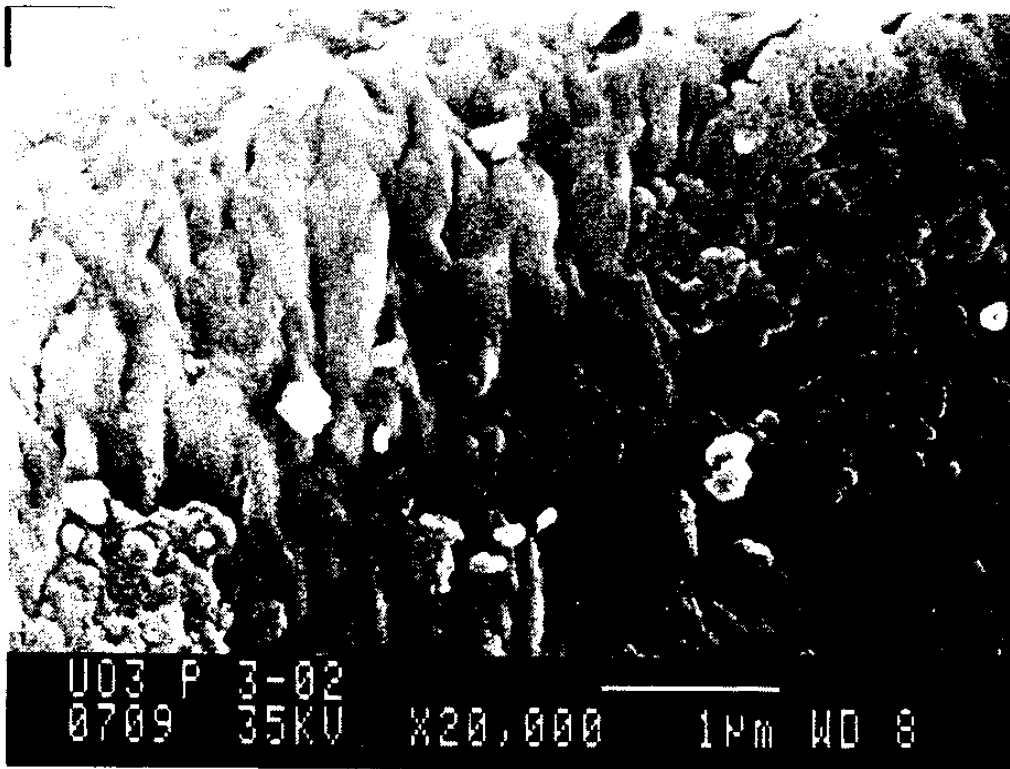


Fig. 2-34. SEM Photograph of UO3 surface.

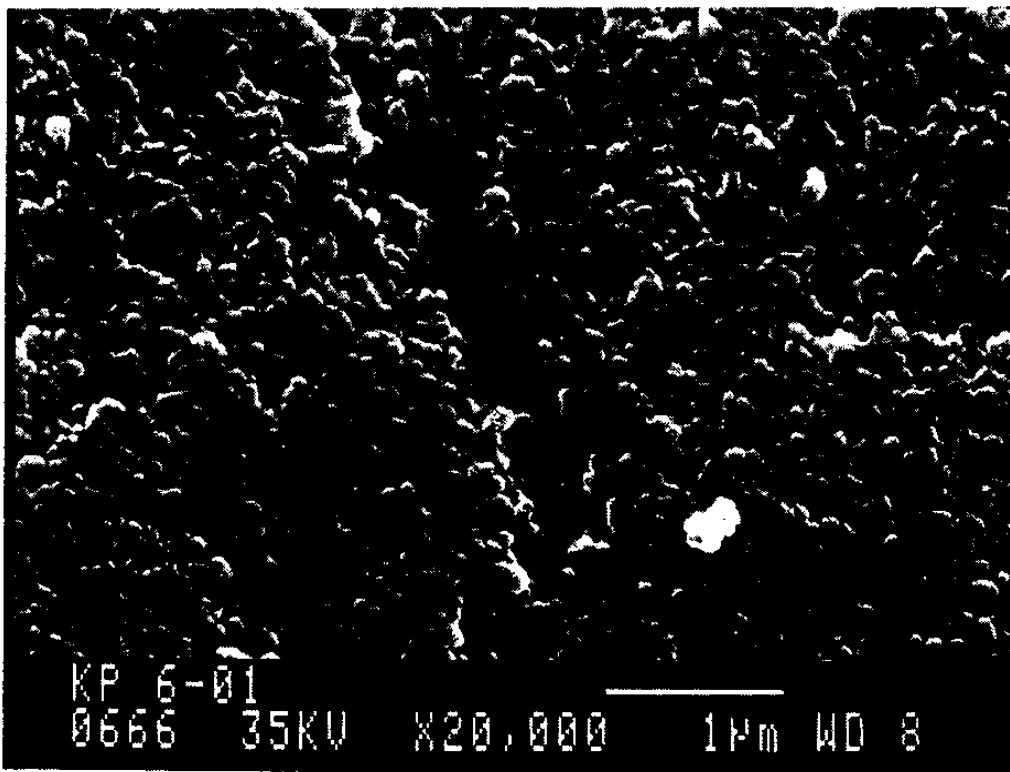


Fig. 2-35. SEM Photograph of UO2 surface.

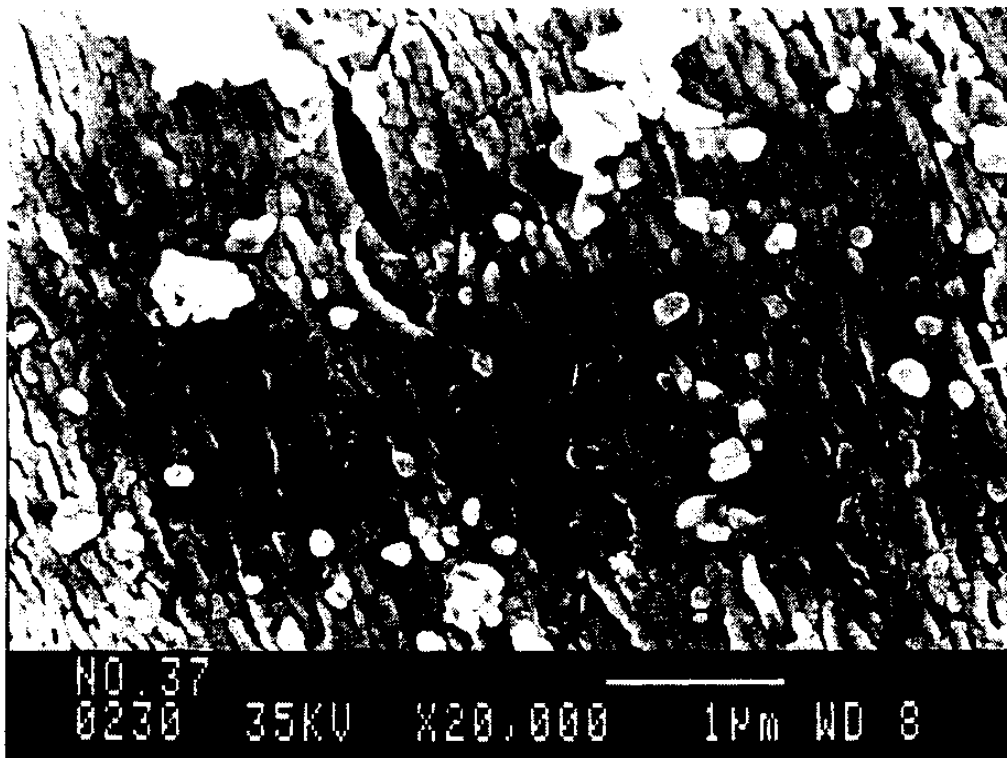


Fig. 2-36. SEM Photograph of UO<sub>2</sub> surface.

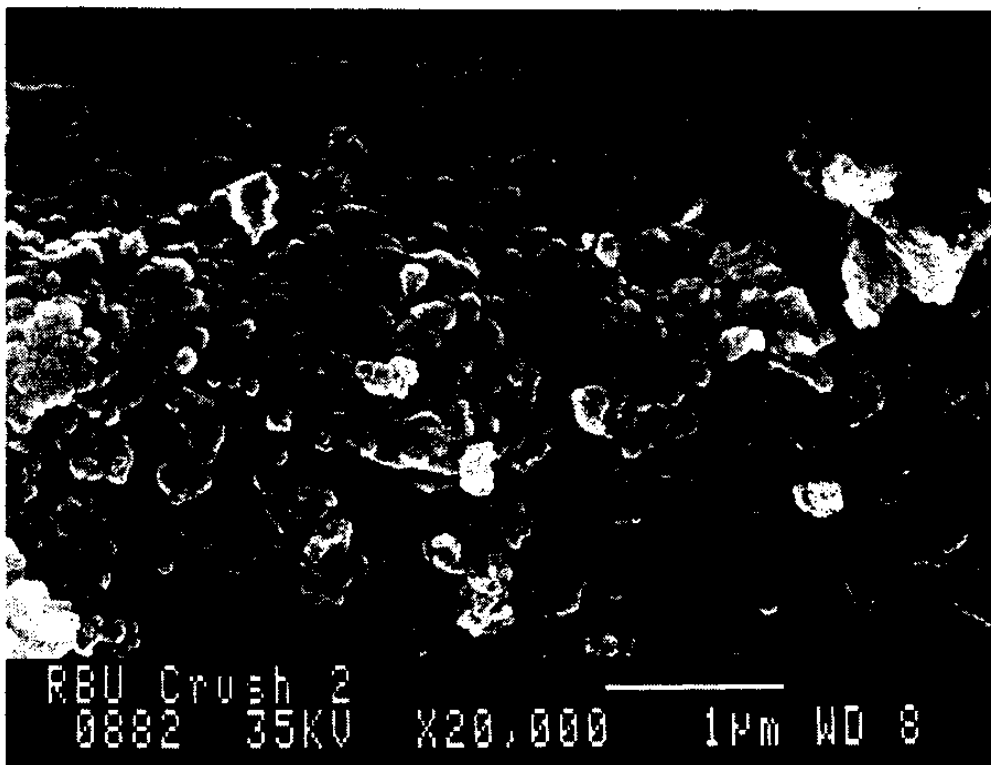


Fig. 2-37. SEM Photograph of UO<sub>2</sub> surface.

방법 다시 말해 AUC 침전조의 수력학적 특성은 본 연구실의 pilot plant 와 유사할 것으로 판단한다.

### 3) Pore 의 형성과정

그림 2-38, 39, 40, 41 은 AUC 의 열분해 온도에 따라 제조된 UO<sub>3</sub> 의 표면사진이다. 그림 2-38 은 열분해 온도 200 °C, 그림 2-39 은 300 °C, 그림 2-40 은 400 °C, 그림 2-41 은 500 °C 에서 열분해 되었다. 사진을 보면 저온의 경우 pore 는 Spherical 혹은 elongated type 을 이루고 있으나 온도가 증가함에 따라 laminated type 으로 변해가고 있음을 알 수 있다. 그림 2-42 는 UO<sub>2</sub> 분말의 표면 사진으로 UO<sub>3</sub> 와 기공 구조는 거의 흡사하며 laminated 된 crystallite 의 두께가 UO<sub>3</sub> 와 거의 흡사하다 다시말해 UO<sub>2</sub> 의 기공 구조는 이미 UO<sub>3</sub> 에서 형성됨을 알 수 있으며 UO<sub>3</sub> 의 형성과정을 제어한다는 것은 대단히 중요함도 알 수 있다.

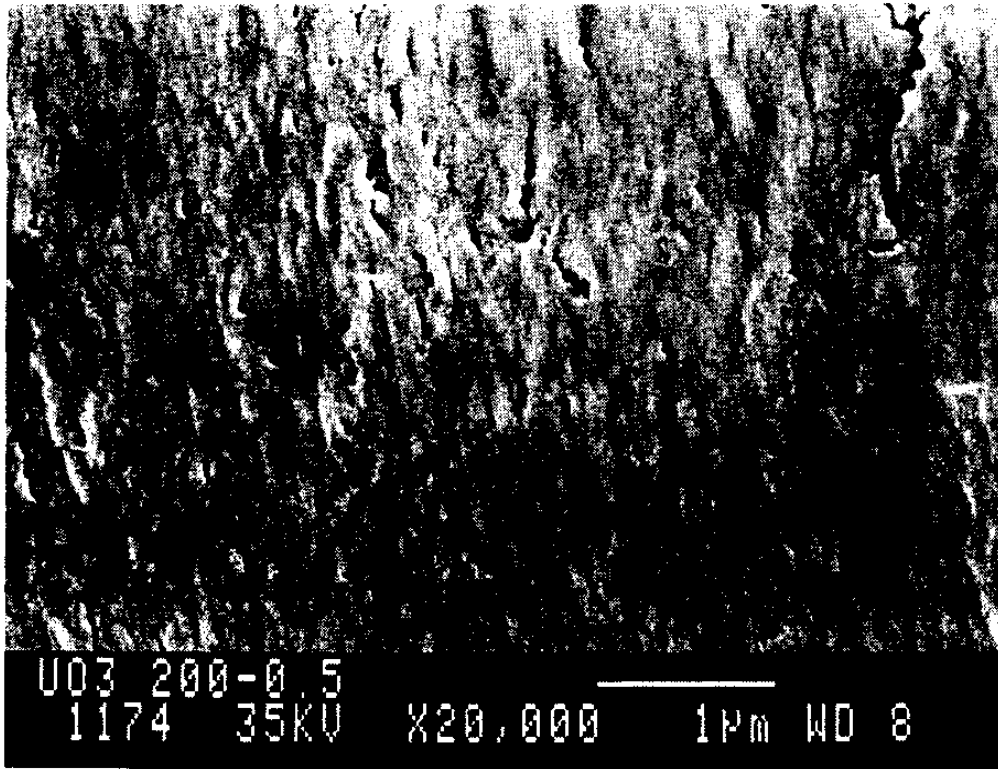


Fig. 2-38. SEM Photograph of UO3 surface.

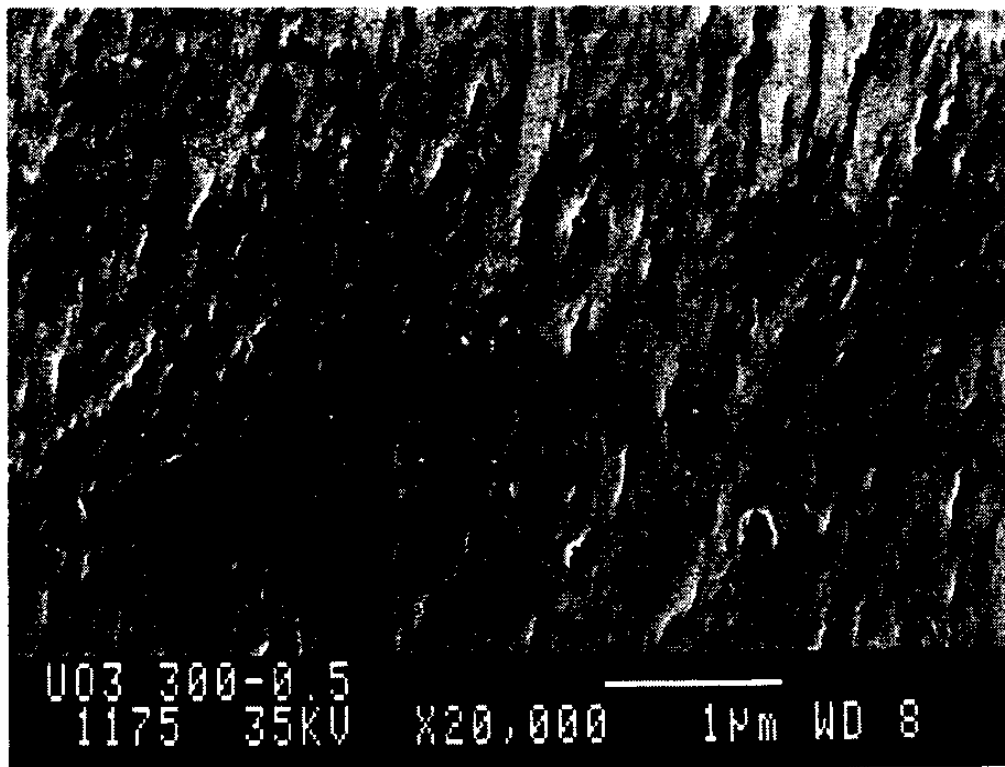


Fig. 2-39. SEM Photograph of UO3 surface.

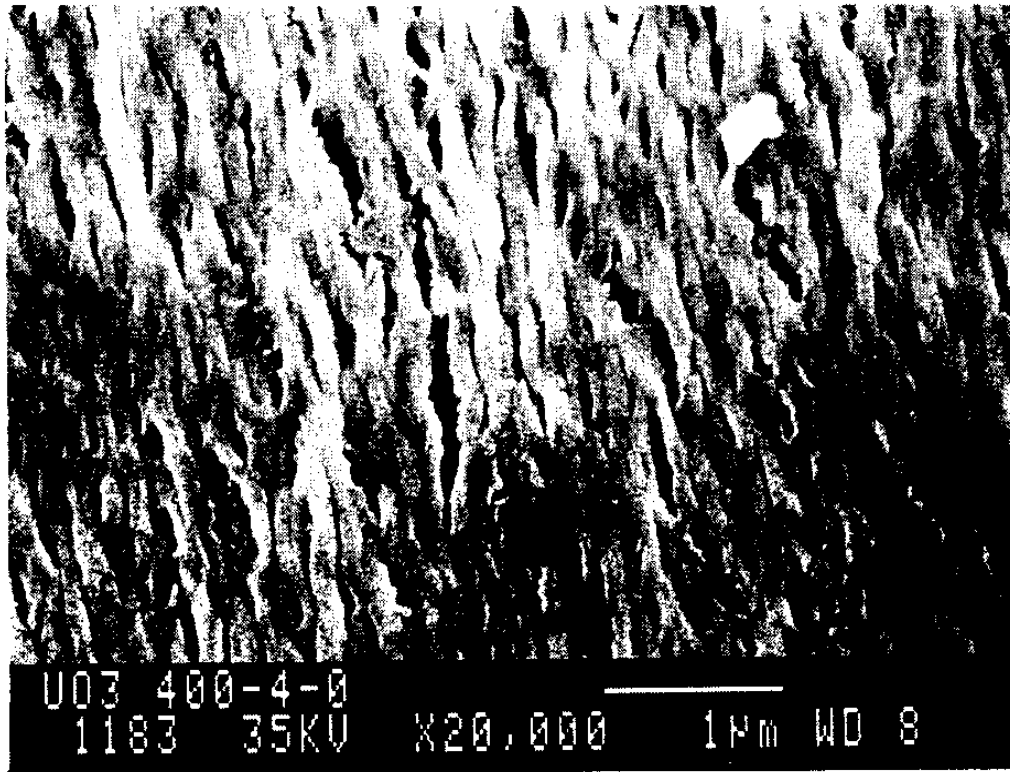


Fig. 2-40. SEM Photograph of UO3 surface.

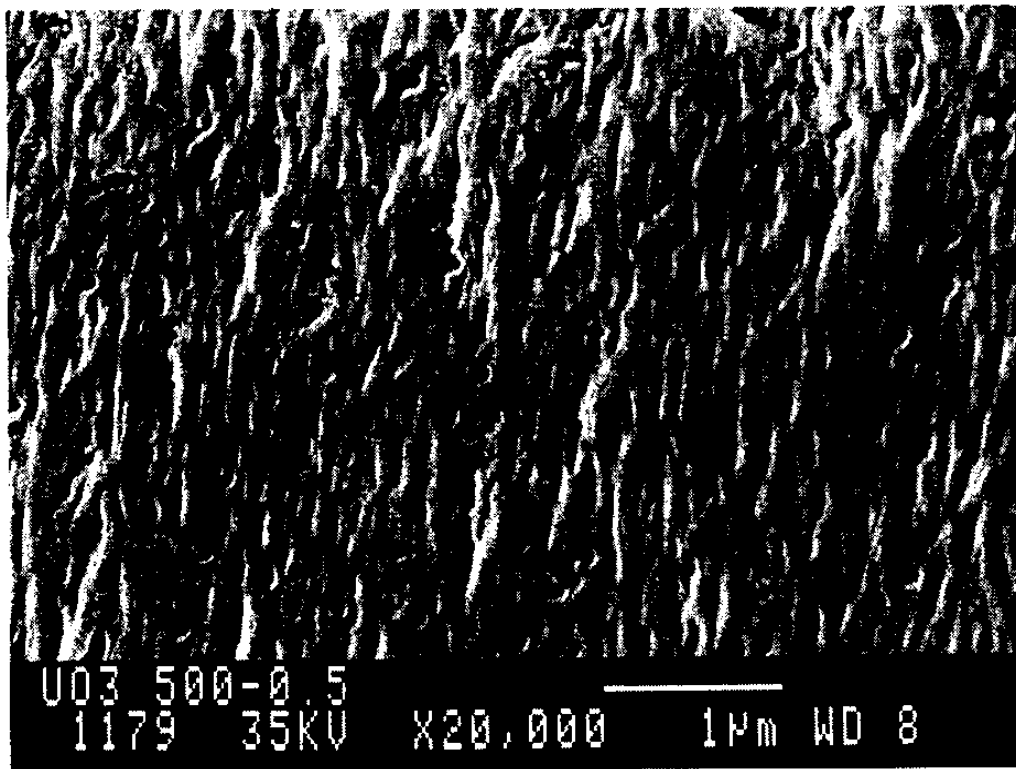


Fig. 2-41. SEM Photograph of UO3 surface.

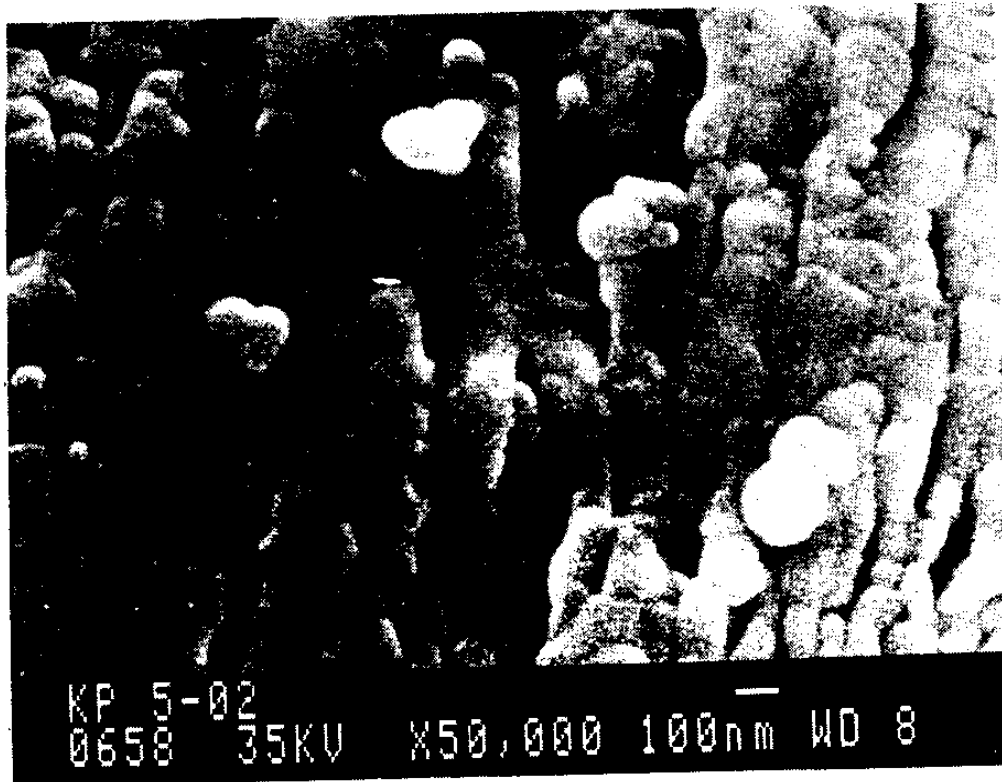


Fig. 2-42. SEM Photograph of UO2 surface.

다. 결 론

1) AUC 입자 Rounding mechanism 은 둘로 볼수 있다.

- Agglomeration 에 의한 mechanism
- Mechanical attrition 에 의한 mechanism

2) AUC 입자의 Rounding mechanism 에 따라 UO<sub>3</sub> 및 UO<sub>2</sub> 의 표면현상이 달라진다.

#### 4. 변환 시설의 개선

년 100톤 규모의 UO<sub>2</sub> 분말 제조시설은 1988년 9월부터 시운전을 시작하여 1989년 3월 30분을 생산 하였다.

그러나 운전 중 여러가지 장치상의 문제점 등으로 인하여 초기 단계에서는 설계용량의 30% 정도만 생산할 수 있는 등 용량이 크게 못미쳐 이의 개선이 필요하게 되었다.

변환시설의 개선점 중에서 중요한 개선점은 다음과 같다.

##### 가. 변환시설의 장치 개선

###### 1) AUC 공급장치의 개선

- 현상 및 문제점 : 변환시설에 유동층 반응기로 AUC 분말 공급은 당초 진동공급기 (vibration feeder) 로 되어 있으며 그 구조는 그림 2-43과 같았다. 이 그림에서 보는 것과 같이 한 batch 분량의 AUC 분말을 호퍼에 공급하여 저장한 다음 N<sub>2</sub> purge line 으로 가압한 다음 ball 벨브를 열어 AUC 분말을 유동층 반응기로 공급한다.



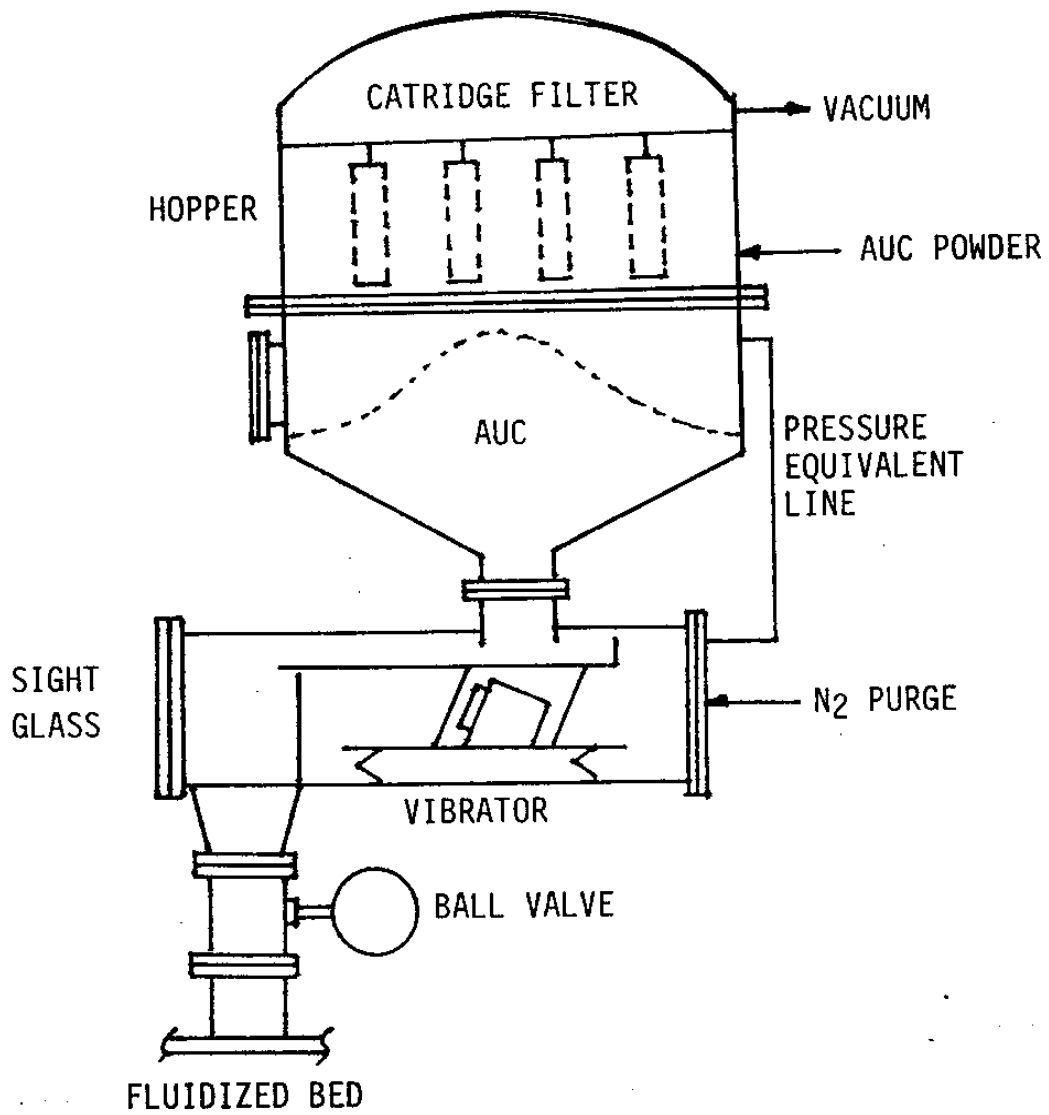


Fig. 2-43. Vibrating feeding system for AUC powder (before improvement).

AUC 분말이 유동층 내로 공급되면 열분해하여 무게의 약 54% 가 gas 로 방출되는 바 이 방출된 가스에 의하여 유동층 내부의 압력이 높아지게 된다. 이렇게 유동층 반응기 내부의 압력이 높아지면 일부는 유동층 반응기 상부에 설치된 cartridge filter를 통하여 유동층 밖으로 방출되지만 일부는 열려진 ball 밸브를 통하여 진동 공급기 쪽으로 역류하게 되며, 공급기는 상온으로 유지 되기 때문에 feeder chamber 의 표면이나 AUC 분말에 응축 또는 흡수되어 분말의 flowability 를 저하시켜 AUC 분말의 공급이 불가능하게 된다. 이 경우 최대 공급 속도는 설계치의 절반도 되지 않는 약 0.8 kg/min 로서 이 보다 조금이라도 많아진 경우에는 유동층 반응기의 습기가 응축되어 공급기의 청소 등이 불가피하여 청소등 보수 기간은 약 6시간으로서 이 부분 때문에 생산량을 시설용량의 30% 이하로 할 수 밖에 없었다.

#### - 개선방법

진동 공급기를 사용하는 대신에 두개의 pinch 밸브를 사용하여 two pinch valve feeding system 으로 전환 하였다.

즉 두개의 pinch 밸브를 상하로 설치하고 그 위에 기.고 분리 장치를 설치하여 연속적으로 (AUC 공급시간 동안) AUC 분말을 공기 수송하고 기.고 분리 장치에 cartridge filter 을 설치하여 AUC 분말은 밑으로 공기는 상부로 분리되게 하였으며 pinch 밸브를 교대로 여닫아 AUC 분말의 유동층 반응기로 공급되게 하였다. 이의 구성은 그림 2-44와 같다.

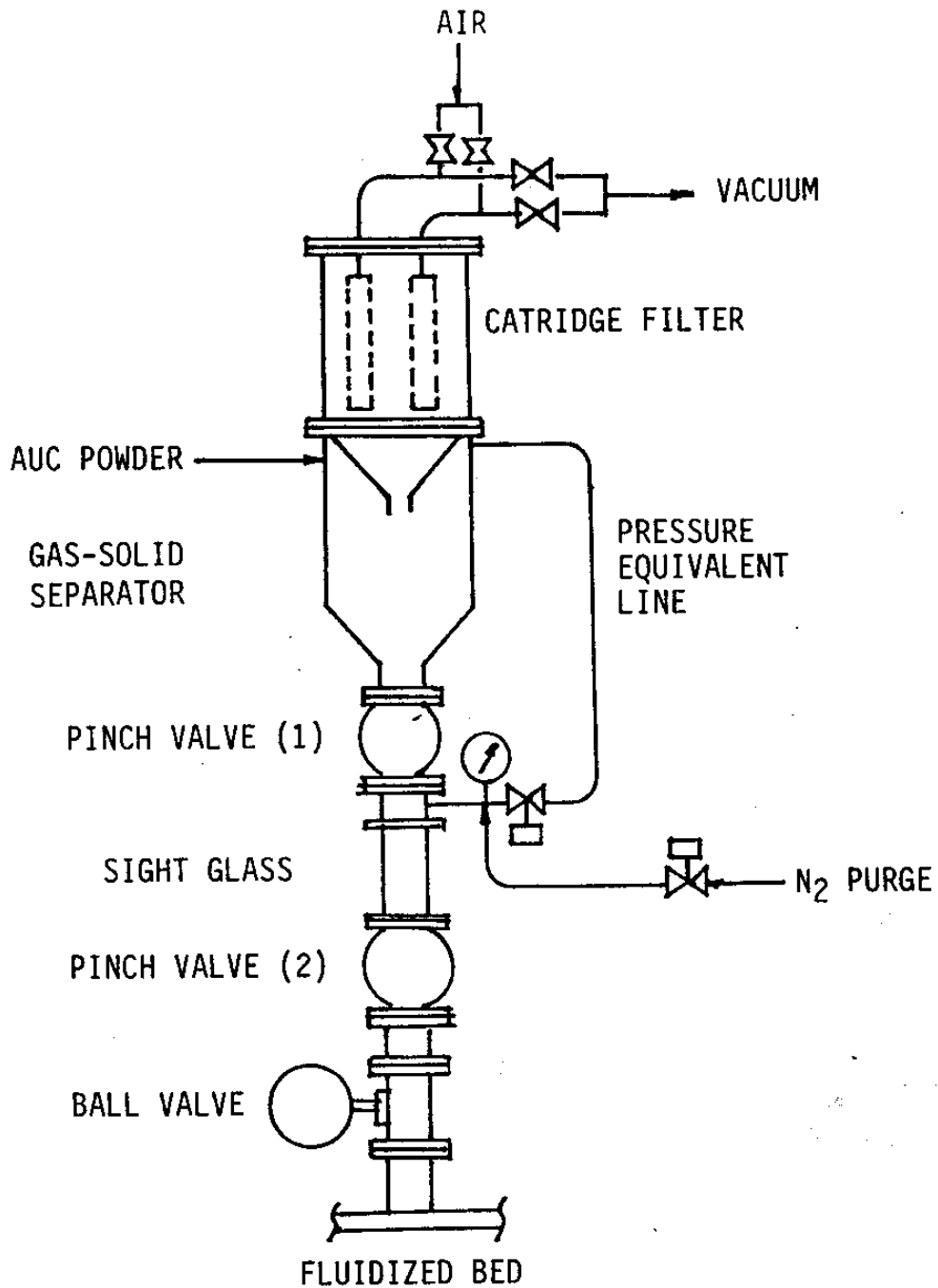
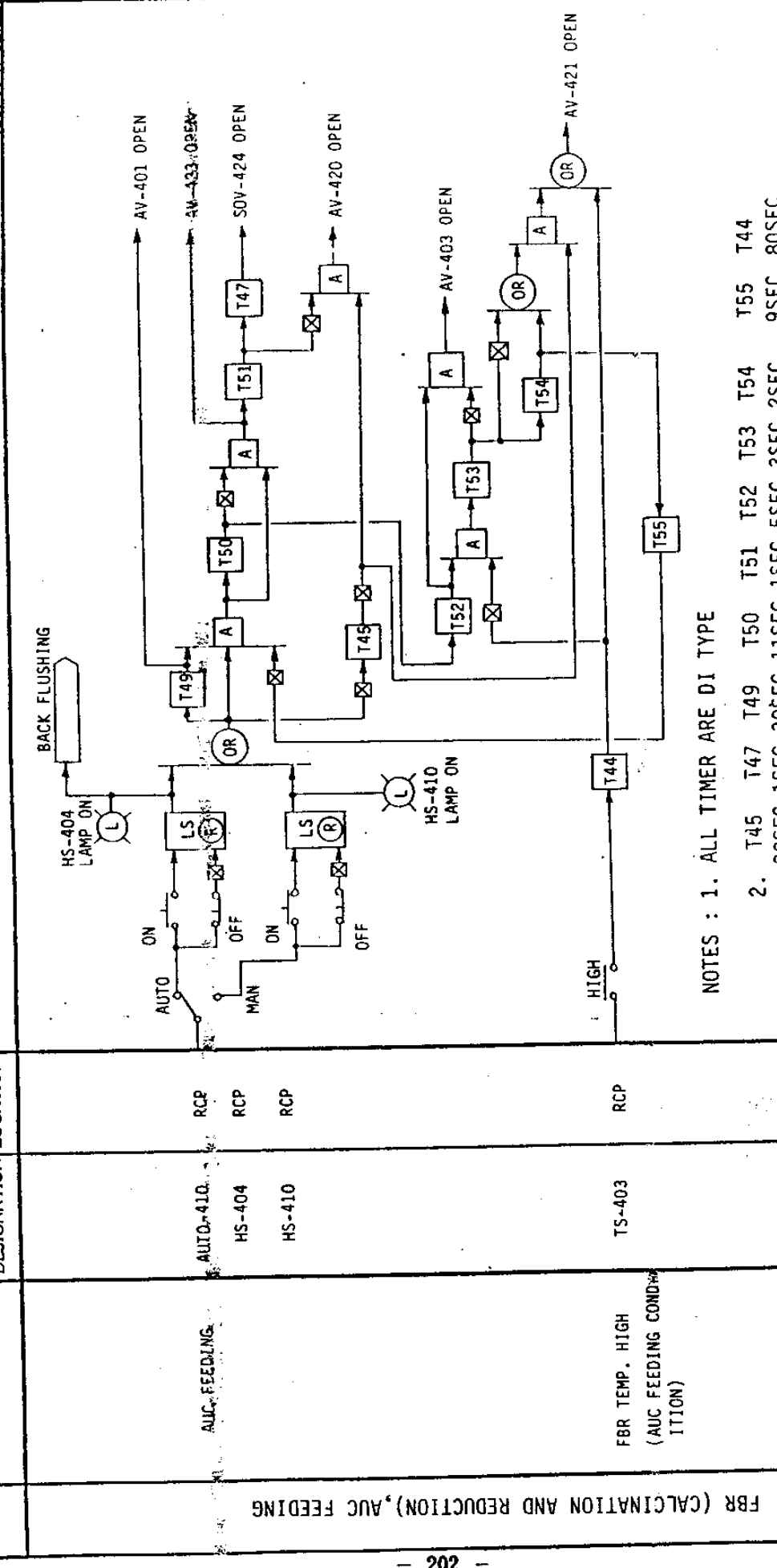


Fig. 2-44. Two pinch valves feeding system for AUC (after improvement).

**Fig. 2-45** LOGIC DIAGRAM OF ALARM AND INTERLOCK SYSTEM INSTRUMENT



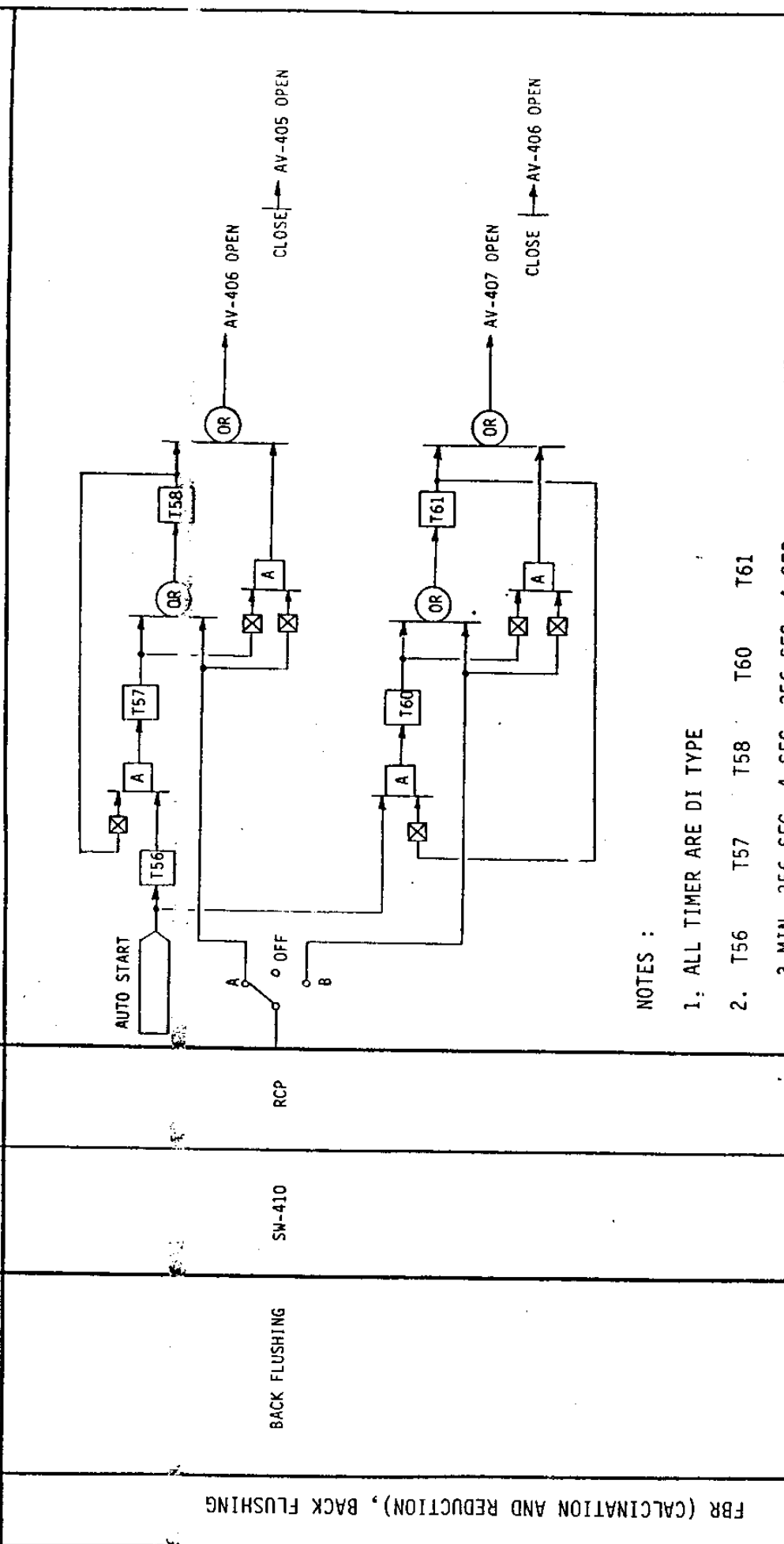
NOTES : 1. ALL TIMER ARE DI TYPE  
 2. T45 T47 T49 T50 T51 T52 T53 T54 T55 T44  
 30SEC 1SEC 30SEC 11SEC 1SEC 5SEC 3SEC 2SEC 9SEC 80SEC

한국 에너지 연구소  
 Fig. 2-45  
 Title LOGIC DIAGRAM OF AUC FEEDING  
 Page of

NO	REVISION	DATE	CHKD

ITEM	CASE	DETECTING ELEMENT	LOCATION	
			DESIGNATION	LOCATION
FBR (CALCINATION AND REDUCTION), AUC FEEDING	AUC FEEDING	AUTO-410	RCP	
		HS-404	RCP	
		HS-410	RCP	
	FBR TEMP. HIGH (AUC FEEDING CONDITION)	TS-403	RCP	

**Fig. 2-46** LOGIC DIAGRAM OF ALARM AND INTERLOCK SYSTEM INSTRUMENT



NOTES :

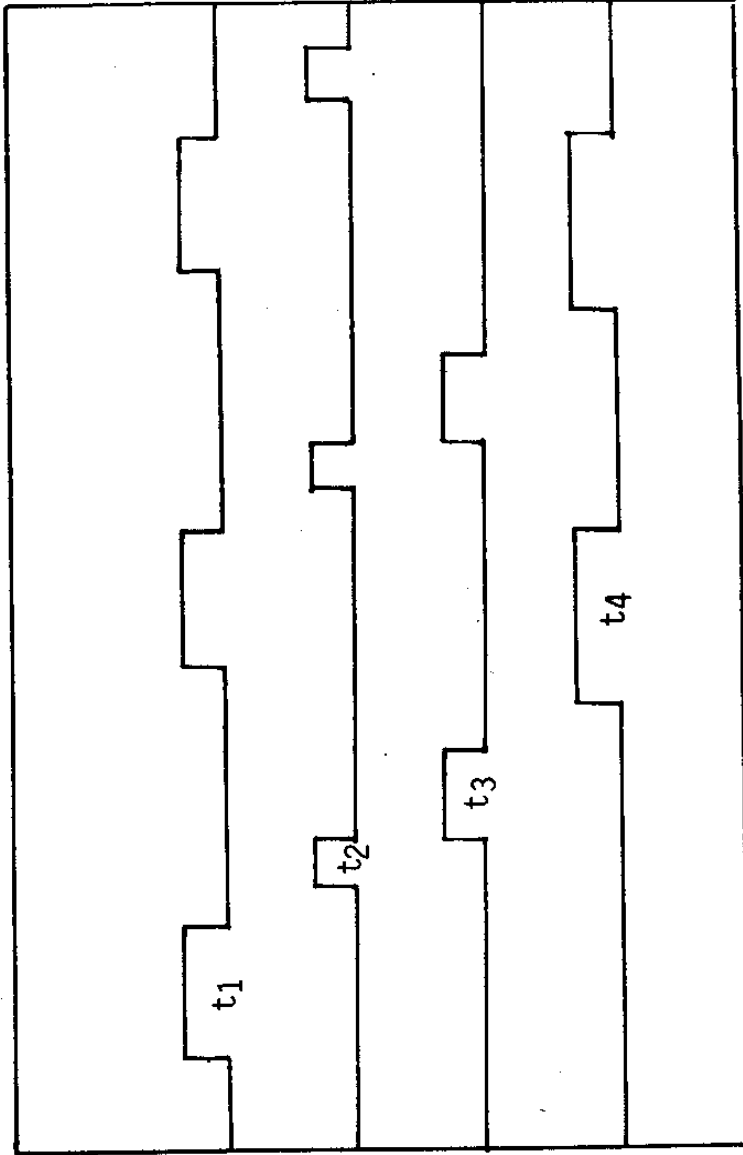
1. ALL TIMER ARE DI TYPE
2. T56 T57 T58 T60 T61  
3 MIN 356 SEC 4 SEC 356 SEC 4 SEC

한국 에너지 연구소	
Fig. 2-46	
Title LOGIC DIAGRAM OF BACK FLUSHING	
Page	of
NO	REVISION
DATE	CHKD

교대로 열고, 닫힘은 control logic 에 의하여 자동으로 수행한 바 이의 logic diagram 은 그림 2-45 및 2-46과 같다. 즉 pinch 밸브 1, 2 가 모두 닫혀진 상태에서 밸브 1을 열어 기.고 분리기에서 분리된 AUC 분말을 sight glass 로 공급하고, 이를 닫은후 N2 을 purge 하여 sight glass 내부의  $1.5 \text{ kg/cm}^2$  으로 가압한 다음 pinch 밸브 2를 열어 sight glass 내부의 AUC 입자를 유동층 반응기로 공급한 후 다시 밸브 2 를 닫는다. 이러한 일련의 작업을 반복 함으로서 AUC 분말을 연속적으로 공급하게 된다. 이들 cycle 을 그림으로 나타내면 그림 2-47과 같다.

#### - 기대효과 및 추후 개선점

이 장치를 사용함으로써 수분의 역류를 방지할 수 있어 AUC 분말의 공급량을 증가 시킬 수 있어 약  $1.3 \sim 1.4 \text{ kg/min}$  까지 AUC 분말을 공급할 수 있었다. 또 정전등 비정상 조업등으로 인하여 수분이 역류하였을 경우 보수 시간이 약 40 분으로 감소하였다. 그러나 pinch 밸브의 수명이 길지 못하여 최대 약 3주 정도로서 유지.보수기간의 증가 및 운전비의 증가를 가져온다.



t : OPENING TIME

t<sub>1</sub> : UPPER PINCH VALVE (1)

t<sub>2</sub> : N<sub>2</sub> PURGE VALVE

t<sub>3</sub> : LOWER PINCH VALVE (2)

t<sub>4</sub> : PRESSURE EQUIVALENT VALVE (2)

Fig. 2-47. Cycle time of each valve in two pinch valve feeding system.

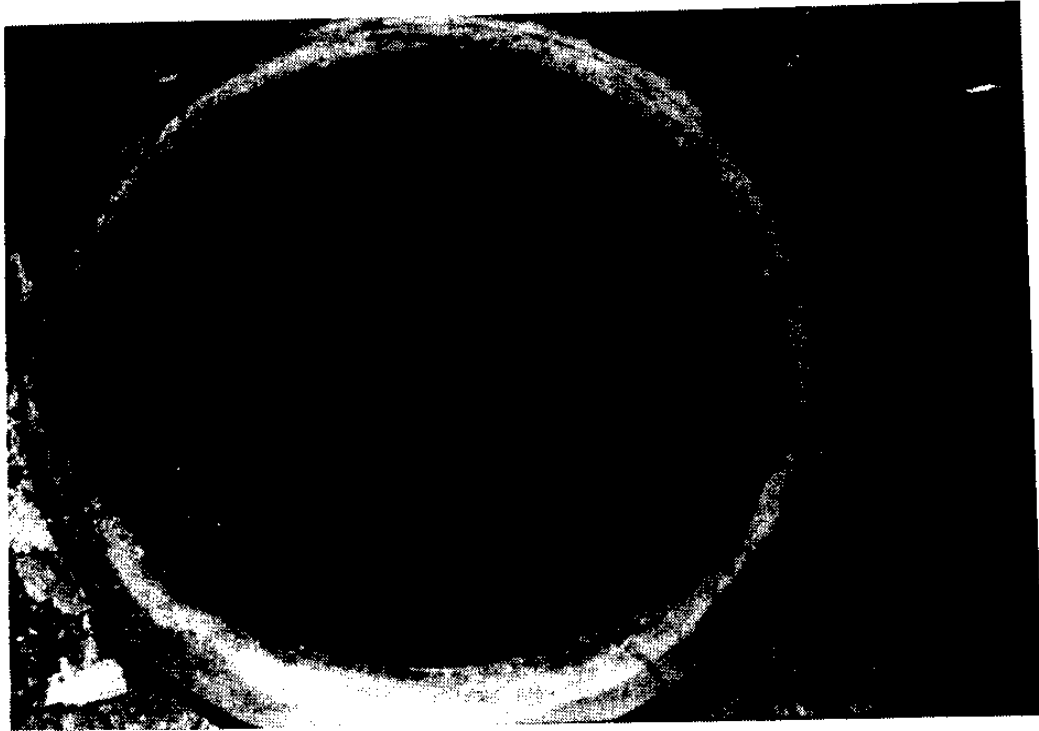


Fig. 2-49. Photograph of gas distributor after use.



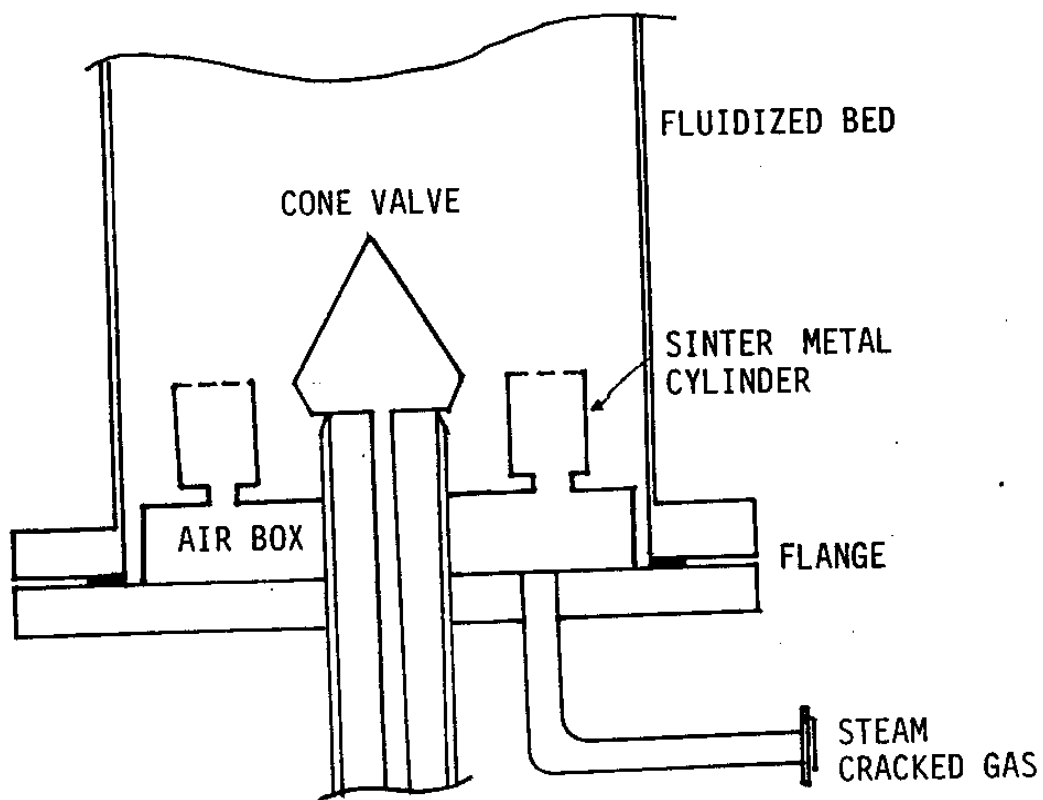


Fig. 2-50. Gas distributor of fluidized bed reactor (after improvement).



Fig. 2-51. Banded heating element.



Fig. 2-52. A crack on the surface of fluidized bed reactor. (It was developed along the welding line.)



Fig. 2-53. A hole on the surface of fluidized bed reactor. (It may be caused by arc between bed and heating elements.)

- 유동층 반응기의 용량은 두가지에 의하여 결정된다. 하나는 온도이어서 AUC 가 환원되기 시작하는 430 °C 이상이어야 하며 (실제는 500~530 °C) 압력은 design 시 상용 압력이 2 kg/cm<sup>2</sup> 이므로 최대 1.5 kg/cm<sup>2</sup> 이하로 하여야 한다. AUC 분말이 유동층 내부로 공급되면 분해되어 압력은 높아지며 온도는 강하한다. 따라서 AUC 공급량이 결정된다. 이때 온도를 외부에 설치한 heater 의 용량, 열전달 효율 등에 의하여 결정되는 바 이의 상승을 위하여 앞에서 설명한 바와 같이 개선하였으며 압력은 유동층 반응기 상부에 설치된 eatriidge filter 의 여과 면적저에 의하여 결정되는 바 압력 강하를 위하여 filter 의 갯수를 4개에서 10개로 증가시키고 5개씩 묶어서 두개의 group으로 만들어 교대로 back flushing 하도록 하였다.
- Thermocouple 의 삽입방법을 변경하였다. 전에는 유동층 반응기 column 에 1½ inch nozzle 을 형성하고 이곳에 thermowell 을 설치하여 thermocouple 을 설치하였으나 thermowell 등의 열용량이 크며 접촉불량 등으로 인하여 온도의 response 가 매우 늦어 조업 특히 공급여부를 결정하는 제어기에는 적합하지 않았다. 특히 AUC 가 많이 공급되어 온도가 내려가 AUC 공급이 중단되었을 때 다시 공급개시를 위하여 많은 시간이 필요하게 되었다. 또 nozzle 로 설치함에 따라 가장 온도가 높은 부분에 이를 설치하여야한바 열 손실도 높으며 또 용접선등 취약한 부분도 발생하였으며 열선을 설치하기가 용이하지 못하였다. 따라서 상부에 하나의 노출만을 설치하고 이를 봉하여 4개의 thermocouple을 설치하였다.

- 이외에도 몇가지 다음과 같이 변경하였다.
  - steam line 에 스팀 condensate 분리기 설치
  - preheater 의 용량 증가
  - pinch valve 을 열로 부터 신호하기 위한 jacket 설치
  - pressure tap 에 sintered filter 설치

## 나. 조업 방법의 개선

### 1) AUC slurry 이송 방법 변경

AUC 침전조에서 침전 반응이 끝난 후 AUC filter 로 이송될때 펌프를 사용하였으나 slurry 이기 때문에 펌프의 잦은 고장등이 발생하였다. 따라서 침전조를 공기로 가압하고 그 압력에 의하여 여과조로 이송되도록 하였다.

### 2) CO2 가스의 절약

CO2 가스의 양은 25톤 규모의 pilot plant 에서의 조업 조건에 따라서 설계 단계에서는 다음과 같이 결정하였다.

- UNH 가 AUC 로 될때 필요 CO2 양 : 97.8 kg/B
- excess ratio 을 100 % 으로 하여 필요양 : 195.6 kg/B
- heating 시 필요양 : 26.08 kg/B
- Aging 때 AUC 입자의 settling을 맑기 위하여 공급되는 CO2 양 : 26.3 kg/B
- 따라서 한 batch 에 필요양 : 251.1 kg/B

그러나 실제 조업에서 excess ratio 을 50% 로 하는데 성공하였으  
며 aging 때 CO2 대신 air 을 공급하여 다음과 같이 공급하였다.

- Excess ratio 50% 로 하였을때 필요양 : 146.7 kg/B

- Heating 때 필요양 : 26.3 kg/B

- 따라서 한 batch 에 필요양 : 173 kg/B

따라서 한 batch 당 CO2 절감량은 약 80 kg 이었다.

### 3) UN 용액의 공급량 결정

AUC 침전시 가장 중요한 조업변수의 하나는 pH 값이다.

AUC 침전 모액은 buffer solution 이기 때문에 미세한 주입량  
의 변화는 pH 값에 그리 큰 영향을 주지 않으나 조업시 장시간  
계속하여 많거나 적은양이 공급되면 pH 는 서서히 변하게  
되며 AUC 가 올바르게 제조되지 않는다. CO2 는 용해도가 크  
지 않아서 과잉으로 공급되면 흡수되지 않고 그대로 배기 가스  
로 방출되지만 암모니아는 많이 흡수되어 pH 값을 높이게 된다.  
또 UN 용액이 많이 공급되면 pH 값은 급격히 낮아진다. 따라서  
pH 에 영향을 주는 것은 암모니아와 UN 용액의 공급량이며 이는  
정확히 공급가능 하다. 그러나 UN 용액의 우라늄 농도는 정제  
공정 또는 증발 공정의 조업 변동으로 인하여 증발조의 batch  
마다 약 30~40 g/l 의 변동이 있게 된다. 이는 전체  
우라늄이 16 kg 의 차이이며 전체 암모니아 요구량이 약 10 kg  
의 변동됨을 의미하며 따라서 pH 을 조절하기가 매우 어려워  
진다.

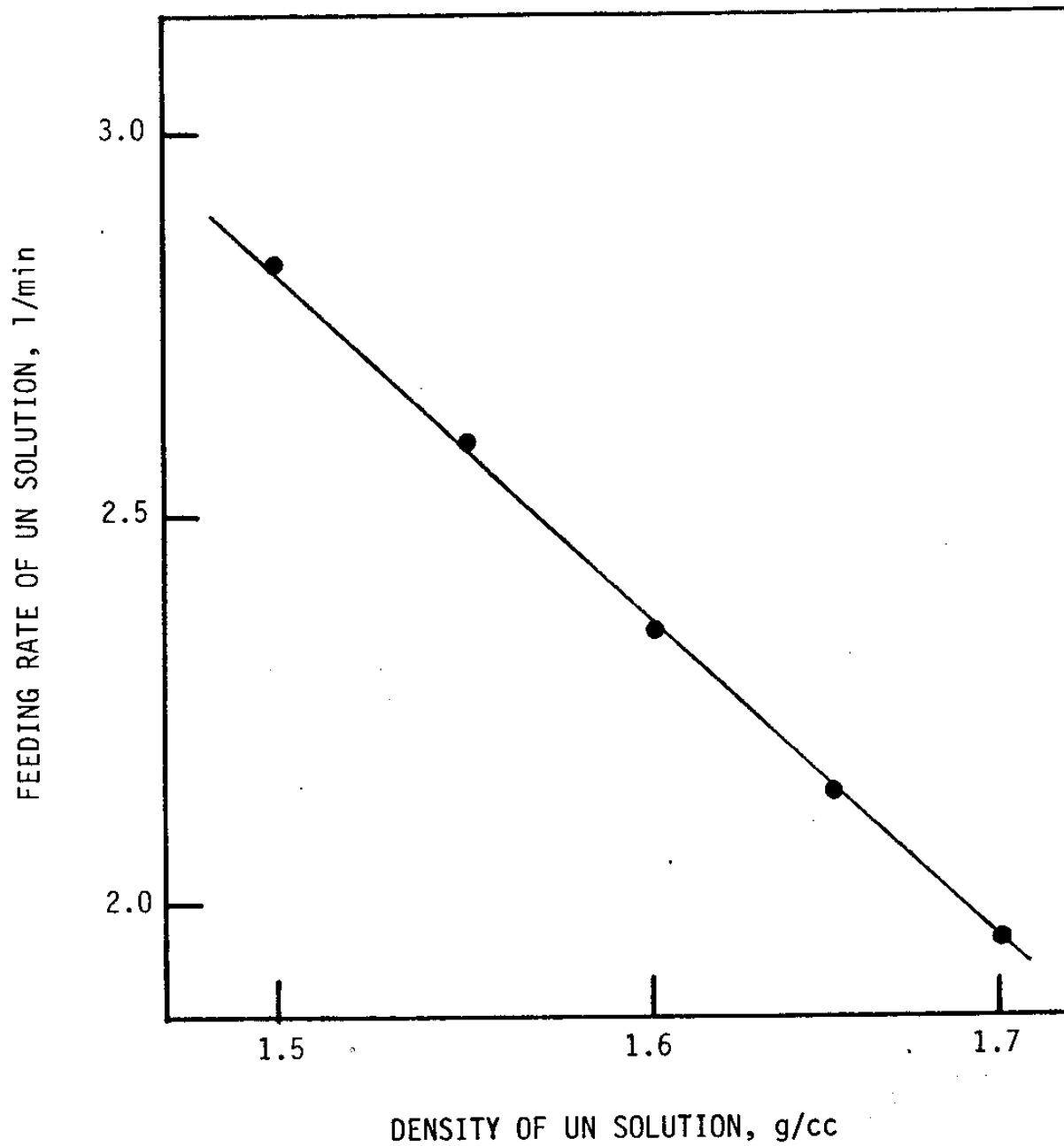


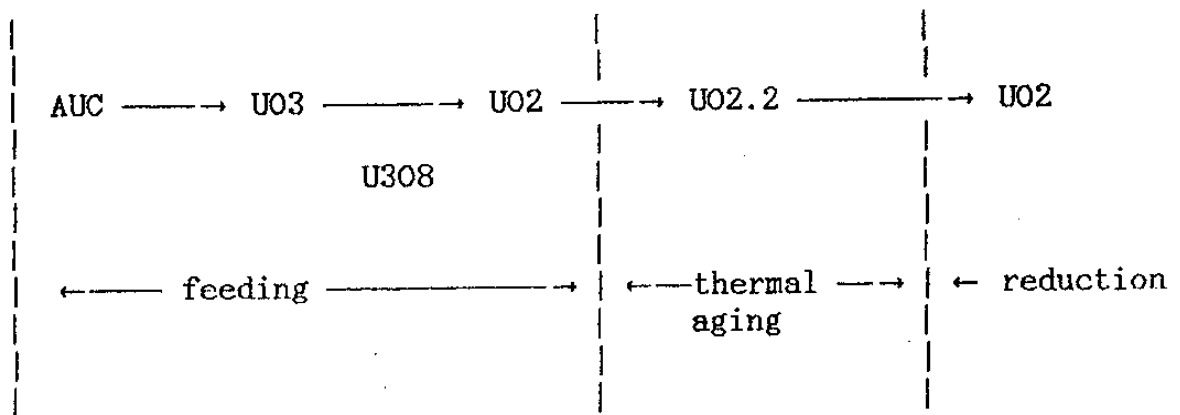
Fig. 2-54. Calibration chart for feeding rate of UN solution according to density.



따라서 AUC 집전조로 UN 용액을 공급하기 전에 UN 용액의 비중을 측정하여 이에 따라서 공급량을 맞게 조정한다. 비중에 따른 공급량의 변화는 그림 2-54 와 같다.

#### 4) 수소량의 결정

유동층 반응기 내에서 지금까지 알려진 우라늄 물질의 변화는 다음과 같다.



그러나 수소의 양이 모자라면 위 변화에서 약간 변형되어 U<sub>308</sub> 이나 완전히 환원되지 않은 UO<sub>2+x</sub> 가 thermal aging 기간에 존재 하고 reduction 에서 완전히 환원되어 UO<sub>2</sub> 가 된다. 따라서 reduction 기간이 길어지며 온도가 상승하게 된다.

UO<sub>2</sub> 분말의 비 표면적 등 물리적 특성은 이 thermal aging 에서 거의 결정되는 바 이 기간동안 우라늄 물질의 형태가 매우 중요 하게 되며 앞의 경로를 통하지 않은 경우 비표면적 등이 상당히 다르게 나타날것으로 예상되며 이는 실제 시설에서의 UO<sub>2</sub> 제조 시에도 나타난 현상으로서 수소의 양에 따른 비표면적의 변화는 다음과 같다.

수 소 의 양	thermal aging 시간 (min)	비표면적 (m <sup>2</sup> /g)
Scale 10	60 분	4.2
Scale 20	45 분	6.86
Scale 16 / Scale 10	45 분	6.17
Scale 15	50 분	5.03

여기에서 보는것과 같이 수소를 많이 공급하고 thermal aging 시간을 짧게 할수록 비표면적이 증가하여 Scale 10일 경우 비표면적은 대단히 감소하여 규격에 미치지 못하게 된다.

따라서 공급되는 수소의 양은 충분히 하고 thermal aging 때 온도와 시간으로서 UO<sub>2</sub> 분말의 물리적 성질을 제어하여야 한다.

## 5. 결 론

가. AUC, U03, U02 분말의 특성 및 유동 특성이 측정 되어 있다.

- 입자의 겉보기 밀도, 입자간 인력, 기포발생속도 등

나. U03 및 U02 분말의 기공 구조 규명

- Laminated type 기공구조를 지니며 온도가 증가함에 따라 U03 기공구조는 elongated type 에서 잘 발달된 laminated type 로 변환다.

다. 변환 상용 시설에 유동층 반응기의 구조 개선

Feeder : vibration  $\longrightarrow$  pinch valve

Distributor : cone  $\longrightarrow$  cylinder type

## 참 고 문 헌

1. A.R. Abrahamsen and D.Geldart, Powder Technol., 26 (1980) 35.
2. D.Geldart and A.C.Y. Wong, Chem. Eng. Sci., 40 (1985) 653.
3. 장인순등, 핵연료 변환 및 재변환 공정 개선연구, KAERI/RR-692/87.
4. D.Geldart and A.C.Y.Wong, Chem. Eng. Sci., 39 (1984) 1481.
5. 青本隆 -, 粉粒体のバブルフロッグ技術, 日刊工業新聞, 東京 (1985) 42.
6. D.Geldart, Powder Technol., 7 (1973) 285.
7. Y. Ikeda, Kagaku Kogaku, 29 (1956) 57.
8. S Morooka, K.Kusakabe, A. Kobata and Y.Kato, J. Chem. Eng. ; Japan, 21 (1988) 41.
9. 장인순등, 증수로 및 경수로용 UO<sub>2</sub> 분말 특성 연구, KAERI/RR-524/86.
10. 장인순등, 월성로형 핵연료 국산화 기술 개발, KAERI/RR-588/86.
11. A.R. Abrahamsen and D. Geldart, Powder Technol., 26 (1980) 47.
12. G.F.Barreto, J.G.Yates and P.N.Rowe, Chem. Eng. Sci., 38 (1983) 345.
13. P.N.Rowe, Fluidization, ed. by J.F. Davidson and D.Harrison, Academic Press, N.Y. (1972) 121.
14. J.R. Grace, Can. J. Chem. Eng., 48 (1970) 30.
15. G.F.Barreto, G.D.Mazza and J.G.Yates, Chem. Eng. Sci., 43 (1988) 3037.
16. W.W. Shuster and P.Kisliak, Chem. Eng. Prog., 48(1952) 455.

17. K. Shinohara, Handbook of Powder Sci. and Tech., ed. by M.E. Fayed and L. Otten, Van Nostrand Reinhold Co. (1984) 129.
18. M. Baerns, I & EC Fundamentals, 5 (1966) 508.

### 제 3 절 재변환 공정 개선 연구

# 목 차

1. 서 본 . . . . .	226
2. 공정 원리 . . . . .	227
3. 주요 장치 . . . . .	229
4. 장치 운전 . . . . .	232
5. 주요 기기들의 Date sheet . . . . .	235
6. 결 본 . . . . .	249

## 1. 서 론

경수로형 발전소에 핵연료로 사용되는 UO<sub>2</sub> 분말은 U235 가 약 3.5% 인 저농축 UF<sub>6</sub> 로 부터 제조하게 되며 이 과정을 재변환 reconversion 공정이라 한다.

이를 좀 더 자세히 설명하면 처음 정련 공장에서 생산된 우라늄 정광 (yellow cake) 은 많은 불순물을 함유하고 있기 때문에 정제 과정을 거쳐 순수한 UN (UO<sub>2</sub> (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) 용액으로 제조되고 이 UN 용액으로부터 증수로용 UO<sub>2</sub> 분말이 제조되며 여기에 HF 와 F<sub>2</sub> 를 작용시켜 천연 UF<sub>6</sub> 를 생성하게 된다. 천연 UF<sub>6</sub> 를 U235 가 약 3.5% 정도 함유된 UF<sub>6</sub> 로 농축 시켜 이 UF<sub>6</sub> 로 부터 다시 UO<sub>2</sub> 분말을 제조하는데 이 과정을 재변환공정 이라 말한다.

지금까지 이러한 재변환공정이 연구 개발되어 산업에 이용되고 있는 공정으로는 크게 습식공정과 건식공정으로 구분되는바, 습식공정은 ADU 및 AUC 법이 있고 건식공정으로는 영국의 BNFL 에서 개발한 IDR (Integrated Dry Route) 법, 미국의 GE 사가 개발한 GECO 법, 독일 Nukem 사에서 개발한 유동층법이 있다.

특히 AUC 법은 증수로 및 경수로 공정에서 제조된 분말이 상호 호환성을 갖고 있기 때문에 우리나라와 같이 PWR 및 HWR 연료를 동시에 공급해야 하는 경우에 공정의 단일화 측면에서 대단한 장점으로 부각될 수 있다. AUC 법으로 제조된 UO<sub>2</sub> 분말은 특성이 독특하여 direct pelletizing 및 저온 소결이 가능함으로 가공공정의 간편화를 이룩함으로써 경제성 높은 분말을 제조할 수 있는 등 장점을 많이 내포하고 있다.



본 연구에서는 UF6 tail 에 관한 회수공정의 개념 및 원리와 P & ID 및 상세설계가 제시 되었다.

## 2. 공정원리

UF6 cylinder 내에 고체 상태로 저장 공급되는 UF6 는 UF6 cylinder 가열기 내에서 saturated steam 에 의해 가열 기화되어 vapor pressure 에 의해 AUC (Ammonium Uranyl Carbonate) 침전조로 이송 공급된다. 이때 cylinder 내에 UF6 의 잔유량이 적어지면 vapor pressure가 낮아져서 UF6 의 이송이 불가능하게 되어 CO2 gas 에 의해 purging 한후 공정중에 설치되는 Ventri-Scrubber 에 의해 cylinder 내부의 잔여 UF6 를 흡입하더라도 5~6kg 의 UF6 가 잔량으로 남아있게 된다.

(cylinder 체적 : MIN. 736cm<sup>3</sup>, 흡입압력 : 380mmHg A)

잔여량의 UF6 를 회수하여 우라늄 회수율을 높여 경제성을 높이고 UF6 재충진을 위한 내부 세척의 필요성이 요구되어 UF6 잔량 회수 및 cylinder 세척공정의 설계를 하게 되었으며 그 기본원리는 다음과 같다.

UF6 기화후 UF6 기화기로부터 분리된 UF6 cylinder는 전기 heater 가 설치된 UF6 cylinder 가열기 내에 넣고 100 °C 정도로 가열한 후 watering vacuum pump 로 cylinder 내부의 잔유물을 suction 하여 낸다.

이때 watering vacuum pump 의 seal water 는 pH 8~10.5 사이에서 제어된 AC (Ammonium Carbonate :  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ) 용액을 사용하여 이 때 UF6 cylinder내에 기화되어 잔존하는 UF6 gas 는 watering vacuum pump 로 흡입되면서 AC 용액과 함께 혼합하여 중화 흡수 된다.

상기 방법으로 잔유 UF6 를 vacuum pump 로 흡입 하더라도 소량 (1kg 이하) 이 잔존하며 그중의 우라늄이 핵분열에 의해 반감기가 낮아 높은  $\beta$ -activity 를 방출하는 Th (Thorium) 과 Pa (Protactinium) 상태로 UF6 cylinder 내에 축적되기 때문에 AC (Ammonium Carbonate) 용액과 Demi-water 로 세척한후 다시 가열하여 vacuum pump 에 의해 건조 시킨다.

상기에서 Seal water 로 사용되고 회수된 AC (Ammonium Carbonate) 용액은 AUC (Ammonium Uranyl Carbonate :  $(\text{NH}_4)_4\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2$ ) 침전조의 initial 용액의 일부로 사용되며, cylinder 세척수로 사용된 AC (Ammonium Carbonate) 용액은 용액내에 존재하는 Th, Pa 로 인한 높은 activity 때문에 저장조에 저장 후 UF6-filtrate 처리공정으로 보내져 우라늄을 회수한다.

### 3. 주요 장치

UF6 잔량 회수 및 cylinder 세척 공정을 위해 설치되는 주요 장치로는 Fig. 8. "Flow diagram for recovery of UF6 tail" 상에 표기된 바와 같으며 장치들은 핵임계 및 불소에 의한 부식성 등의 사항들이 고려되어 설계시 용기의 크기나 기기들의 재질 선정에 반영되었으며 주요기기들은 아래와 같다.

#### 가. UF6 cylinder 가열기 (V-101)

용기크기는 지름이 950mm 이고 길이는 2400mm 이다. UF6 cylinder 를 장착 가열하기 위한 장치로서 전기 heater (10KW) 가 용기 표면에 설치되며 UF6 cylinder 를 넣고 빼는것이 용이한 구조로 제작된다.

#### 나. AC 용액 저장조 (V-102A/B)

용기크기는 지름이 200mm 이고 높이는 2000mm 로서 UF6 cylinder 내부 세척 용액 저장을 위한 용기로서 UO2F2 침전물의 침전 여부 확인을 위하여 하부는 glass column 으로 제작하고 상부는 stainless steel 에 용액과 접하는 내부는 teflon lining 이 되도록 제작된다.

#### 다. 세척 폐액 저장조 (V-103)

용기크기는 지름이 250mm 이고 높이는 2500mm 로서 cylinder 내부 세척후 폐액으로 처리될 AC 용액을 위한 중간 저장조로서 내부는 teflon lining 이 되도록 제작한다.

라. 흡수조 (V-104)

용기크기는 지름이 250mm 이고 높이는 4000mm 로서 watering vacuum 에 흡입되어 seal water 에 UF6 가 중화 흡수된 용액을 위한 저장조로서 내부는 teflon lining 이 되도록 제작한다. 또한 용기 외부에는 흡수된 UF6 gas의 seal water의 반응열에 의한 온도 상승을 막기 위해 cooling jacket을 설치한다.

마. Watering vacuum pump (P-101)

Cylinder 내의 잔유 UF6 를 진공으로 흡입해 내기 위한 장치이며 impeller 및 casing 내부 등 유체 접촉부분은 teflon 재질로 제작한다.

- 흡입력 : 750 mmHgA.
- 흡입계량 : 3 Nm<sup>3</sup>/hr

바. 세척 폐액 이송 pump (P-102)

세척후 폐액을 폐액 저장조로 이송하기 위한 장치로서 centrifugal type 이며 pump seal 부분에서의 leakage 를 방지하기 위하여 non-seal pump 를 사용하며 casing 및 impeller 는 부식성을 고려하여 teflon 재질로 제작된다.

- 이송유량 : 1 m<sup>3</sup>/hr
- 효율압력 : 1.5 kg/cm<sup>2</sup> G

사. UF6 흡입 이송 pump (P-103)

Watering vacuum pump 의 seal water 로 사용되어 흡입되는 잔유 UF6 gas 를 흡수한 용액을 AUC (Ammonium Uranyl Carbonate) 침전조 초기 용액으로 이용하기 위한 이송 장치로서 centrifugal type 이며 pump seal 부분에서의 leakage 방지를 위하여 non-seal pump 를 사용하고 casing 및 impeller 는 부식성을 고려하여 teflon 재질로 제작된다.

- 이송유량 : 1 m<sup>3</sup>/hr
- 토출압력 : 1.5 kg/cm<sup>2</sup> G

아. Line heater

UF6 cylinder 가열기 (V-101) 로 부터 watering vacuum pump (P-101) 에 의해 흡입 이송되는 gas line 은 line 의 막힘을 방지하기 위하여 100 °C 유지를 위한 steam tracing line 을 설치 한다.

자. 전기. 계측장치

전기. 계측 장치로는 UF6 cylinder 가열기 (V-101) 에 설치되는 전기 heater 및 온도 control unit 와 각 용기에 설치되는 level control unit, watering vacuum pump (P-101) 에 사용되는 seal water 의 pH control unit, 필요한 위치에 설치될 pressure 지시계등과 경보장치와 공정장치들의 운전조작 및 운전상태 확인을 위한 local control panel 이 제작 설치된다. 또는 UF6 cylinder 내부 잔량의 무게를 측정하기 위한 weighing scale 이 별도 설치된다.

#### 4. 장치 운전

주공정 설비의 UF6 기화기에서 기화 완료후 옮겨진 UF6 cylinder 는 UF6 잔량 회수 및 cylinder 세척 장치로 옮겨져 다음의 순서에 의해 처리 운전 된다.

가. UF6 기화기로 부터 분리된 UF6 cylinder 는 weighing scale 로 옮겨져 잔여량의 무게를 측정후 기록한다.

나. 무게를 측정한 UF6 cylinder 를 UF6 cylinder 가열기 (V-101) 에 cylinder 의 위치가 12시 방향에 오도록 장착한후 설치된 전기 heater 로 100 °C 에서 2시간 가열한다.

다. UF6 cylinder (V-101) 로 부터 watering vacuum pump (P-101) 까지의 line 이 100 °C 로 유지되도록 steam tracing line 을 control 한다.

라. Watering vacuum pump (P-101) 로 연결된 line 을 UF6 cylinder valve 에 연결한후 30분간 suction 해낸다.

이때 흡수조 (V-104) 에는 pH 가 8~10.5 사이의 AC (Ammonium Carbonate) 용액이 일정 level 이상 유지되어 watering pump 작동시 seal water 로 사용될 수 있도록 한다.

마. UF6 cylinder 내의 잔유량 suction 후 다시 UF6 cylinder 의 무게를 측정하여 잔유량의 무게가 1 kg 이하이며 다음 단계의 UF6 cylinder 내부 세척을 수행하나 1 kg 이상이면 상기의 방법을 반복하여 재처리한다.

바. UF6 cylinder 내부 세척을 위한 AC (Ammonium Carbonate) 용액 저장조 (V-102A/B) 중 V-102A 에는 AC (Ammonium Carbonate) 용액이 저장되며 V-102B 에는 Demi-Water 가 저장되어 1차 AC (Ammonium Carbonate) 용액 공급 line 을 UF6 cylinder valve 에 연결후 cylinder 에 채운후 2회 세척한후 (30분) 용액은 세척 폐액저장조 (V-103) 로 보내진다.

사. AC 용액 저장조 (V-102A) 의 AC 용액으로 1차 2회 세척한후 Demi-Water 가 채워진 V-102B 의 순수용액을 다시 UF6 cylinder 로 이송하여 채운후 내부를 30분간 2회 반복 세척한다.

세척후 세척액은 V-102A 로 보내져 저장되어 다음 UF6 cylinder 의 1차 세척을 위한 AC 용액 세척액으로 이용된다.

아. AC 용액과 Demi-Water 에 의한 세척후 UF6 cylinder 내부의 건조를 위하여 watering vacuum pump (P-101) 의 suction line 에 연결하여 heating (30분) 한후 UF6 cylinder valve 를 열고 watering vacuum pump 에 의해 내부의 세척 잔유물을 모두 suction 해낸후 UF6 cylinder valve 를 닫는다.

자. 세척 및 건조가 완료된 UF6 cylinder 는 UF6 cylinder 가열기 (V-101)로 분리한후 weighing scale 로 보내져 무게를 다시 측정 한후 UF6 cylinder 외부 제염등의 UF6 재충진을 위한 준비 공정으로 보내진다.

자. 세척후 세척 폐액 저장조 (V-103) 에 저장된 세척 폐액은 세척 폐액 이송 pump (P-102) 에 의해 처리를 위한 별도의 저장조 로 보내진다.

카. Watering vacuum pump (P-101)의 seal water로 사용된후 흡수 조 (V-104) 에 저장된 AC 용액의 일부는 UF6 흡입 용액 이송 pump (P-103) 에 의해 주공정 설비인 AUC (Ammonium Uranyl Carbonate) 침전조로 보내져 AUC 침전 반응을 위한 초기 용액 의 일부로 사용된다.

상기 절차에의한 운전중 각 장치에 설치된 계측 기기들에 의해 온도, 압력, level, pH 등이 감시되며 적절한 운전 조건 유지를 위하여 설정해 놓은 설정치를 벗어나게 되면 경보 장치에 의해 경보되어 운전 자가 감지 하도록 한다.

또한 운전 방법 및 공정은 운전 경험에 의해 계속적으로 개선해 나가야 하리라 본다.



5. 주요기기들의 DATA SHEET

UF6 잔량 회수 및 cylinder 세척 공정의 주요기기들의 DATA SHEET  
 는 첨부와 같으며 그 list 는 아래와 같다.

ITEM NO.	수량	기 기 명	비 고
V-101	1	UF6 cylinder 가열기	
V-102A/B	2	AC 용액 저장조	
V-103	1	세척 폐액 저장조	
V-104	1	흡 수 조	
P-101	1	Watering vacuum pump	
P-102	1	세척 폐액 이송 pump	
P-103	1	UF6 흡입용액 이송 pump	
TIS, TE	4	Temperature Instrument	
LIS	4	Level Instrument	
PG	5	Pressure gage	
AIS	1	pH Instrument	

- V-101 : UF<sub>6</sub> cylinder 가열기
- V-102 : AC 용액 저장조
- V-103 : 세척 폐액 저장조
- V-104 : 흡수조
- P-101 : Watering vac. pump
- P-102 : 세척 폐액 이송 pump
- P-103 : UF<sub>6</sub> 흡입 용액 이송 pump

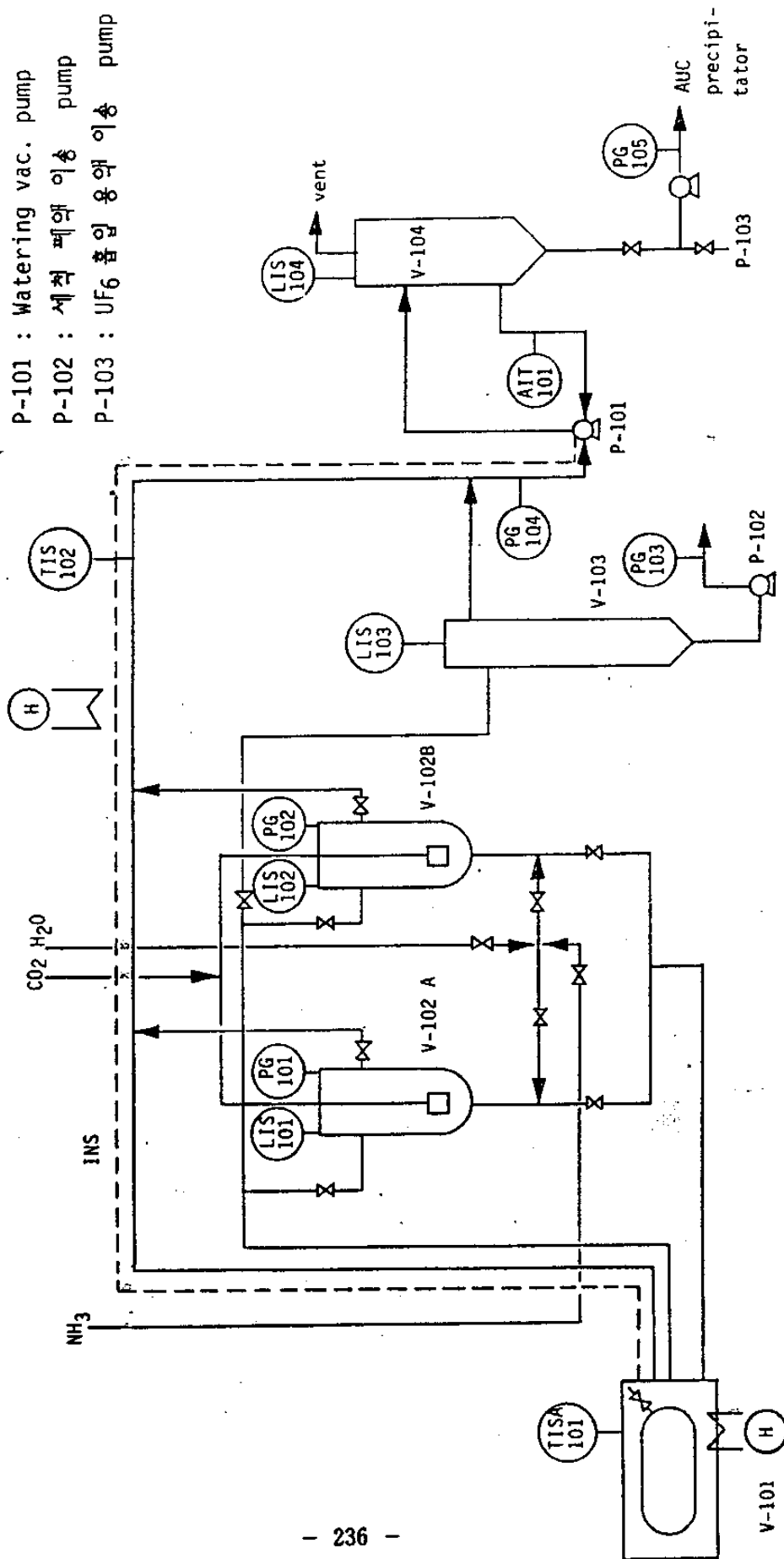


Fig. 1 Flow diagram for recovery of UF<sub>6</sub> tail.

DRAWING NO.	
REV.	
DATE	
PROJECT	
SHEET NO.	
TOTAL SHEETS	
SCALE	
UNITS	
MATERIALS	

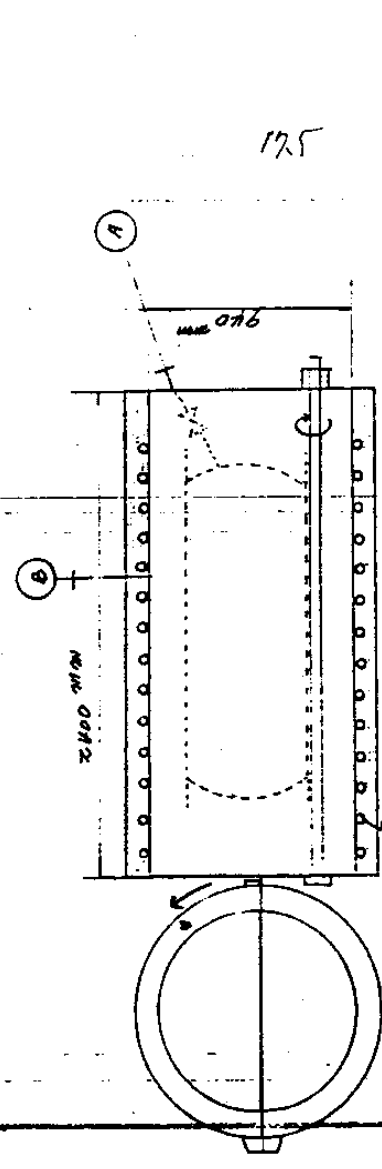
PROJECT TITLE	
SHEET NO.	
REV.	
DATE	
PROJECT	
SHEET NO.	
TOTAL SHEETS	
SCALE	
UNITS	
MATERIALS	

PROJECT TITLE	
SHEET NO.	
REV.	
DATE	
PROJECT	
SHEET NO.	
TOTAL SHEETS	
SCALE	
UNITS	
MATERIALS	

PROJECT TITLE	
SHEET NO.	
REV.	
DATE	
PROJECT	
SHEET NO.	
TOTAL SHEETS	
SCALE	
UNITS	
MATERIALS	

PROJECT TITLE	
SHEET NO.	
REV.	
DATE	
PROJECT	
SHEET NO.	
TOTAL SHEETS	
SCALE	
UNITS	
MATERIALS	

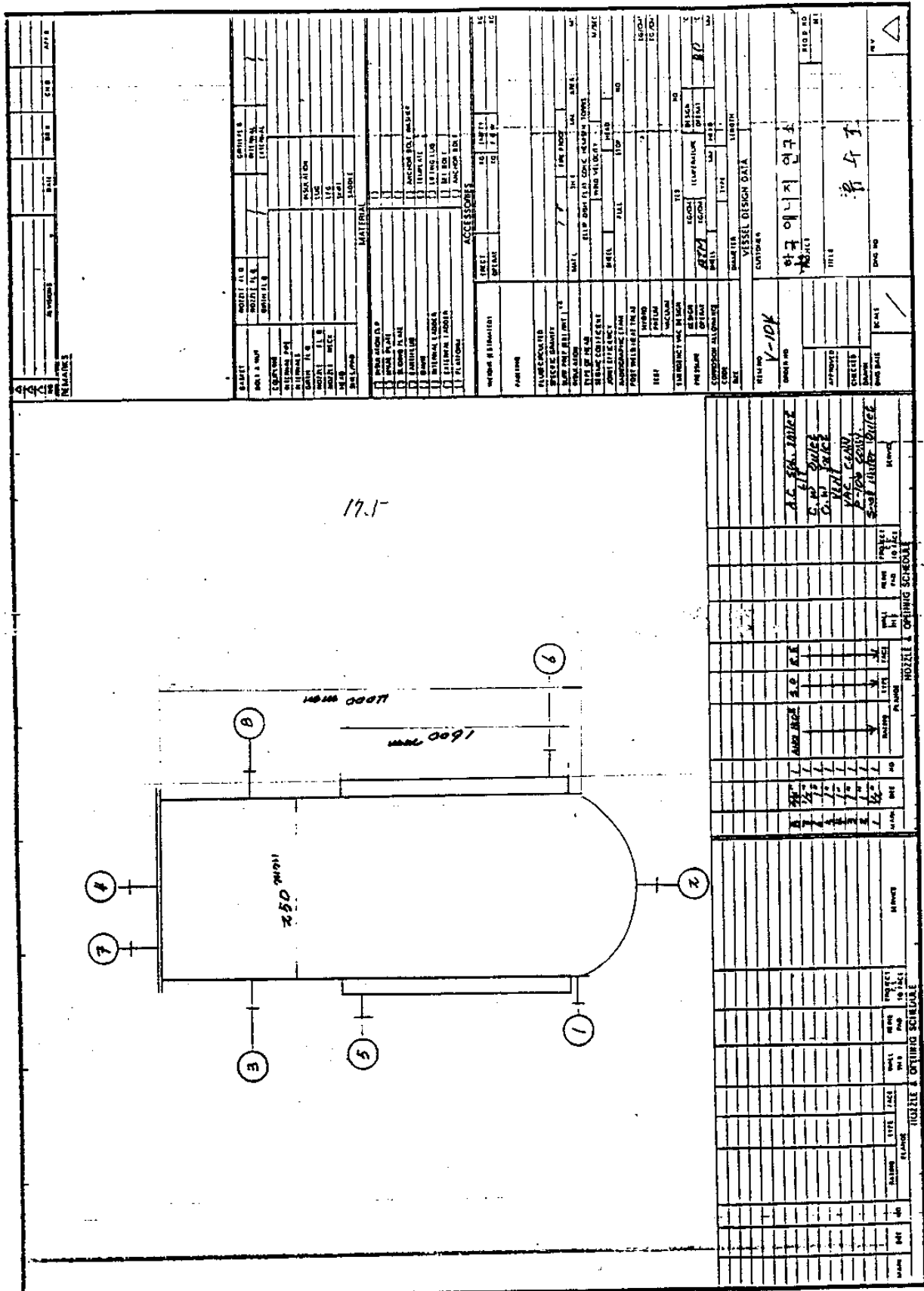
PROJECT TITLE	
SHEET NO.	
REV.	
DATE	
PROJECT	
SHEET NO.	
TOTAL SHEETS	
SCALE	
UNITS	
MATERIALS	



PROJECT TITLE									
SHEET NO.									
REV.									
DATE									
PROJECT									
SHEET NO.									
TOTAL SHEETS									
SCALE									
UNITS									
MATERIALS									
PROJECT TITLE									
SHEET NO.									
REV.									
DATE									
PROJECT									
SHEET NO.									
TOTAL SHEETS									
SCALE									
UNITS									
MATERIALS									
PROJECT TITLE									
SHEET NO.									
REV.									
DATE									
PROJECT									
SHEET NO.									
TOTAL SHEETS									
SCALE									
UNITS									
MATERIALS									
PROJECT TITLE									
SHEET NO.									
REV.									
DATE									
PROJECT									
SHEET NO.									
TOTAL SHEETS									
SCALE									
UNITS									
MATERIALS									
PROJECT TITLE									
SHEET NO.									
REV.									
DATE									
PROJECT									
SHEET NO.									
TOTAL SHEETS									
SCALE									
UNITS									
MATERIALS									







17.5

PROJECT NO. _____ DRAWING NO. _____ SHEET NO. _____		VESSEL DESIGN DATA CONTAINER VESSEL NO. _____ TITLE: 한국애지 연구소 DATE: _____	
MATERIALS GRADE & SIZE QUANTITY UNIT		ACCESSORIES NAME QUANTITY UNIT	
DESIGNER: _____ CHECKER: _____ DATE: _____		PROJECT NO. _____ DRAWING NO. _____ SHEET NO. _____	

ITEM NO.	DESCRIPTION	MATERIAL	SIZE	QTY	UNIT	HOZZLE & ORBITING SCHEDULE	
						PLANNED	ACTUAL
1	AC. SP. JET						
2	AC. SP. JET						
3	AC. SP. JET						
4	AC. SP. JET						
5	AC. SP. JET						
6	AC. SP. JET						
7	AC. SP. JET						

CENTRIFUGAL PUMP (NON-SEAL PUMP)										SPEC. NO.	REV.	
PREP'D		CHK'D		APP'D		DATE		SHEET		OF		
CLIENT						JOB NO.						
SITE						UNIT						
ITEM NO. P-102/102						NO. REQ'D MAIN: ONE (1)						
SERVICE ASST TANK OVER PUMP / WFL. BRIDGE OVER PUMP						DUTY INTERMITTENT						
MFR.						SIZE & TYPE HORIZONTAL, CENTRIFUGAL						
OPERATING CONDITION					PERFORMANCE							
2 NORMAL / RATED					PROPOS. CURVE NO.		MAX. WORK. PRESS. kg/cm <sup>2</sup> G					
3 LIQUID (INDU) CO <sub>2</sub> 20%					NPSH RECD M. LC		HYDRO. TEST PRESS kg/cm <sup>2</sup> G					
4 PUMP TEMP. °C MAX. 80°C					EFFICIENCY DES %		DESIGN TEMP °C					
5 SP. GR @ P.T.					NO. OF STAGE		SINGLE		SPECIF. SPEED			
6 V. PRESS @ P.T. KG/CM <sup>2</sup> A 0.043					MIN. CONT. FLOW M <sup>3</sup> /MIN		SUGT. S. SPEED					
7 VISC @ P.T. C.P. 1.0					RUN OUT FLOW M <sup>3</sup> /MIN							
8 CORR. EROS. DUE TO LIQUID PUMPED					SHUT-OFF HEAD M		SHOP TEST		WIT		N-WIT	
9 CAPACITY M <sup>3</sup> /HR 1.0					MIN. HEAD M		PERFORM T		YES			
10 DIFF. HEAD M					BHP @ DSN. FLOW KW		NPSH					
11 DISCH. PRESS. KG/CM <sup>2</sup> G 1.15					MAX BHP. DSN. IMP KW		HYDRO TEST		YES			
12 SUCT. PRESS KG/CM <sup>2</sup> G 1.0					RUN OUT POWER KW		VIBRATION		YES			
13 DIFF. PRESS KG/CM <sup>2</sup> 1					DRIVER POWER KW							
14 MAX. SUCT. PRESS KG/CM <sup>2</sup> G					DRIVER RPM							
15 NPSH AVAIL. M APPROX. 8					ROTATION FR COUPL						WITNESS, NON-WITNESS, NON-REQ'D	
CONSTRUCTION					MATERIAL							
17 PUMP TYPE SINGLE SUCTION					CASE		TERLON		THROAT BUSH			
18 CASE MOUNT ECOT					IMPELLER		TERLON		CASE GASKET			
19 SPLIT TYPE RADIAL					SHAFT		SUS 304 OR		SLEEVE GASKET			
20 CASE TYPE VOLUTE					SLEEVE (PACK)		CERAMIC		PACKING			
21 IMPELLER TYPE					SLEEVE (PACK)				PACKING			
22 SHAFT SUPPORT TYPE OVERHUNG					CASE W. RING							
23 CORROSION ALLOWANCE 3 mm					IMP. W. RING							
24 NOZZLES					SIZE		RATING		FACING		POSITION	
25 SUCTION					ANSI #150		R.F.		END			
26 DISCHARGE					ANSI #150		R.F.		TOP			
27 VENT YES					BEARING HOUSING		PRESS. KG/CM <sup>2</sup> G, QTY		M <sup>3</sup> /MIN			
28 DRAIN YES					STUFFING BOX		PRESS. KG/CM <sup>2</sup> G, QTY		M <sup>3</sup> /MIN			
29 GAGE					PEDESTAL		PRESS. KG/CM <sup>2</sup> G, QTY		M <sup>3</sup> /MIN			
30 C.W IN					GLAND		PRESS. KG/CM <sup>2</sup> G, QTY		M <sup>3</sup> /MIN			
31 OUT					FLUSHING COOLER		PRESS. KG/CM <sup>2</sup> G, QTY		M <sup>3</sup> /MIN			
32 FLUSHING					TOTAL		QTY		M <sup>3</sup> /MIN			
33 IMP. DIAM. MIN. MAX. DSN.					MOTOR DRIVER BY VENDOR				ENGINE DRIVER BY			
34 CASING THICKNESS					ITEM NO. MTD. BY VENDOR				ITEM NO. MTD. BY			
35 BEARING RADIAL/THRUST					HP		RPM		FRAME		HP	
36 LUBRICATION TYPE BY W.P. PUMPED					MFR.		RPM		FRAME		MFR.	
37 COUPLING TYPE/GUARD NA					TYPE, SQ-CAGE, 'ND, INSL. B				TYPE			
38 PACKING MFR. SIZE, NO.					ENCL. EXPLOSION-PROOF				SP. FEUL CONS KG/BHP/HR			
39 MECH. SEAL API CODE NA					V/PHASE/MZ (+/-) 1/10				SPEED INCR REDUCER			
40 MFR. SIZE, MODEL					BEARING ANTI-FRICTION LUB GREASE				TYPE			
41 API PLAN FLUSH/AUX. SEAL					FULL LOAD AMP. S.F.				RATIO			
42 COOLER FOR MECH. SEAL					SPACE HEATER. NONE				MFR.			
43 BASE PLATE					TURBINE DRIVER BY							
44					ITEM NO.		MTD. BY		HP.		RPM.	
45 LUBRICANT BRG					MFR. & TYPE		RPM.		FRM			
46 SPEC. QTY					COUPL		INLET STEAM PRESS. & TEMP.					
47 WEIGHT KG					PUMP		BASEPLATE		EXHAUST		STEAM RATE KG/BHP/HR	
48					DRIVER		TOTAL		BEARING		LUBRICATION	
49 SECTIONAL DWG. NO.					NOZZLES		SIZE		RATING		FACING	
50 OUTLINE DWG. NO.					INLET						POSITION	
51					EXHAUST							
REMARKS: API STD 610-1971 GOVERNS UNLESS OTHERWISE STATED/HP* CONTINUOUS HP												
(X1) POWER SUPPLY FOR MOTOR OF 1/2 AND BELOW: 220 V / 1 Ph												
" " " 3/4- AND ABOVE: 380 V / 3 Ph												

		DATA SHEET FOR VACUUM PUMP	
		DATE	
		PAGE 1 OF 1	
1.	PROJECT	:	
2.	CLIENT	:	
3.	ITEM NO.	:	
4.	NO. OF REQ'D	:	ONE(1)
5.	SERVICE	:	VACUUM PUMP
6.	OPERATING CONDITION		
1)	GAS HANDLED	:	<i>MF6 + AT</i>
2)	FLOW RATE (*)	:	<i>3 NM<sup>3</sup>/HR (MAX.),</i> /HR (NOR.)
3)	SUCTION PRESSURE	:	mmHg Abs. (Torr)
4)	DISCH. PRESSURE	:	ATMOSPHERIC
5)	TEMPERATURE	:	<i>80°C</i> (*) FLOW RATE AT
6)	DUTY	:	CONTINUOUS SUCTION CONDITION
7.	CONSTRUCTION		
1)	TYPE	:	WATER-RING
2)	CASE MOUNT	:	FOOT
3)	SPLIT TYPE	:	RADIAL
4)	COUPLING	:	FLEXIBLE WITH GUARD
5)	SHAFT SEALING	:	GLAND PACKING
6)	BEARING TYPE	:	ANTI-FRICTION
7)	LUBRICATION	:	GREASE
8)	BED PLATE	:	COMMON
8.	MATERIAL		
1)	CASE	:	SUS 304
2)	ROTOR	:	SUS 304
3)	SHAFT	:	SUS 304
9.	MOTOR		
1)	TYPE	:	INDUCTION, SQUIRREL CAGE
2)	ENCLOSURE	:	EXPLOSION PROOF
3)	INSULATION	:	CLASS "B"
4)	VOLT/PHASE/HZ	:	380V/3 PH/60 HZ
10.	ACCESSORIES		
-	FULL SEALANT RECOVERY SYSTEM (SEPARATOR TANK, WATER PUMP & HEAT EXCHANGER SHALL BE SUPPLIED BY OTHERS)		
-	VACUUM GAUGE		
-	FLEXIBLE CONNECTOR		
-	EXHAUST SILENCER (IF REQUIRED)		
-	OTHER NECESSARY ACCESSORIES (IF ANY)		



④	RESISTANCE TEMPERATURE SENSORS			SHEET ___ OF ___	
	NO	BY	DATE	REVISION	SPEC. NO.
					REV.
					CONTRACT
					DATE
				REQ.	P.O.
				BY	CHK'D
				APPR.	

1. Complete Assembly  Other
2.  HEAD
3.  Screwed Cover  Other
4.  Explosion Proof  Class \_\_\_\_\_
4. Material ALUMINUM Cond. Conn. 1/2" NPT
5. Nipple Size \_\_\_\_\_ Dim. "N" \_\_\_\_\_ Union
- ELEMENT \_\_\_\_\_
6.  Platinum  Nickel  Other PT 100C
7. Ice Point Resistance \_\_\_\_\_
8. Temperature Range 0-150°C
9. Leads:  STD  Potted  Herm. Sealed
10. Sheath Material SUS 316 O.D. 5MM

11. Mounting Thread 1/2"
12. Connection:  2-Wire   3-Wire  4-Wire
- Lead Wires  Receptacle  Bayonet Lock
- Other \_\_\_\_\_
- WELL OR TUBE \_\_\_\_\_
13. Material \_\_\_\_\_
14. Construction:  Tapered   Straight
- Drilled   Round-Up   Closed-End
- \_\_\_\_\_ Tube
15. Dim:  MFR STD   O.D.  I.D.
16.  Integral Thread
17.  Process Connection



Rev.	Tag No.	Process Conn.	Well Dim.	Element Length	Single or Dual	Service	Notes
	TE-101	1/2" NPT	200MM	200MM	SINGLE		TE-101
	TE-102	↓	↓	↓	↓		TE-101 DISCHARGE LINE


Notes:

1. SUB-TOTAL : 2 EA
2. BARE TYPE
3. TE-102 IS SURFACE MEASUREMENT TYPE

ISA FORM S20.13a

RECEIVER INSTRUMENTS				SHEET _____ OF _____			
		NO.	BY	DATE	REVISION	SPEC. NO.	REV.
						CONTRACT	DATE
						REQ.	P.O.
						BY	CHK'D
						APPR.	
1	Tag No. <u>SEE BELOW</u>	Service <u>V-101 (TISA-101), V-101 DISCHARGE LINE (TIS-102)</u>					
2	Function	<input type="checkbox"/> Record <input type="checkbox"/> Indicate <input type="checkbox"/> Control <input type="checkbox"/> Blind <input type="checkbox"/> Integ <input type="checkbox"/> Deviation <input type="checkbox"/> Other					
3	Case	MFR STD <input type="checkbox"/> Norm Size _____ Color: MFR STD <input type="checkbox"/> Other _____					
4	Mounting	<input type="checkbox"/> Flush <input type="checkbox"/> Surface <input type="checkbox"/> Rack <input type="checkbox"/> Multi-Case <input type="checkbox"/> Other For Multiple Case, See Spec. Sheet					
GENERAL 5	Enclosure Class	<input checked="" type="checkbox"/> General Purpose <input type="checkbox"/> Weather Proof <input type="checkbox"/> Explosion-Proof <input type="checkbox"/> Class _____ For Use in Intrinsic Safety System, <input type="checkbox"/> Other _____					
6	Power Supply	117 V 60Hz <input checked="" type="checkbox"/> Other ac _____ dc _____ Volts					
7	Chart	<input type="checkbox"/> Strip <input type="checkbox"/> Roll <input type="checkbox"/> Foil <input type="checkbox"/> Circular Range _____ Number _____ Time Marks _____					
8	Chart Drive	Speed _____ Power _____					
9	Scales	1 Volts <u>BAR TYPE</u> <u>BAR TYPE</u> Range 1 <u>0-150°C</u> 2 <u>0-300°C</u>					
10	Control Action	<input type="checkbox"/> On Meas. Increase Output: <input type="checkbox"/> Integrals <input type="checkbox"/> Auto Restart, <input type="checkbox"/> D- Derivative <input type="checkbox"/> Rate, Sub: s = Slow, f = Fast <input type="checkbox"/> P <input type="checkbox"/> I <input type="checkbox"/> PD <input type="checkbox"/> PID <input type="checkbox"/> R <input type="checkbox"/> Other <input type="checkbox"/> On-Off					
11	Action	On Meas. Increase Output: <input type="checkbox"/> Increases <input checked="" type="checkbox"/> Decreases					
CONTROLLER 12	Auto-Man Switch	None <input type="checkbox"/> MFR STD <input type="checkbox"/> Other <u>YES</u>					
13	Set Point Adj.	Manual <input type="checkbox"/> External <input type="checkbox"/> Remote <input type="checkbox"/> Other <u>YES</u>					
14	Manual Reg	None <input type="checkbox"/> MFR STD <input type="checkbox"/> Other _____					
15	Output	4-20 mA <input checked="" type="checkbox"/> 10-50 mA <input type="checkbox"/> 21-103 kPa (3-15 psig) <input type="checkbox"/> Other _____					
16	Input Signals	4-20 mA <input type="checkbox"/> 10-50 mA <input type="checkbox"/> 21-103 kPa (3-15 psig) <input type="checkbox"/> Other <u>RTD (PT-100 22)</u>					
INPUTS 17	No. of Inputs	1 <input checked="" type="checkbox"/> 2 <input type="checkbox"/> 3 <input type="checkbox"/> 4 <input type="checkbox"/>					
18	Power for XMTRS	<input type="checkbox"/> External <input type="checkbox"/> This Inst <input type="checkbox"/> No. of Independent Supplies _____ For Transmitters, See Spec Sheet.					
ALARMS 19	Alarm Switches	Quantity _____ Form <u>SPDT</u> Rating <u>250 VAC, 3A</u>					
20	Function	Meas. Var. <input type="checkbox"/> Deviation <input type="checkbox"/> Contacts To _____ On Meas. <u>INCREASE INPUT</u>					
21	Options	<input type="checkbox"/> Filter-Reg <input type="checkbox"/> Supply Gage <input type="checkbox"/> Charts <input type="checkbox"/> Int. Illumination <input type="checkbox"/> Other _____					
22	MFR & Model No.						
Notes: <ul style="list-style-type: none"> <li>1. SUB-TOTAL : 2 SETS.</li> <li>2. TAG NO.: TISA-101, TIS-102</li> </ul>							



		SPEC. NO.	REV
ANALYZER			
PREF'D	CHK'D	APP'D	DATE
CLIENT		JOB NO.	
SITE		UNIT	
1. TAG NO.	AIT-101		
2. QTY	ONE (1)		
3. PROCESS DATA			
FLUID	HF SOLN		
TEMP	50°C		
PRESS	1 kg/cm <sup>2</sup>		
VISCOSITY (CP)			
VESSEL ITEM	V-104 ABSORBER		
4. ELECTRODE			
TYPE	IN LINE		
SENSOR MAT'L	GLASS OR EQUAL		
REFERENCE MAT'L	MFR. STD		
TEMP. COMPENSATION	YES		
5. MATERIAL			
WETTED PART	TEFLON OR EQUAL		
OTHERS	MFR. STD		
6. CLEANER			
WATER JET	NO		
ULTRASONIC	YES		
7. SIZE & RATING	1/2" ANTI-SHARK		
8. INDICATOR	LOCAL SEPARATED		
TYPE	MFR. STD		
RANGE	5-13 PH		
9. OUTPUT	4-20mA ISOLATED		
10. POWER	110VAC / 60HZ		
11. ENCLOSURE	WEATHER-PROOF		
12. ACCESSORIES			
KCL LIQUID	500ML		
CABLE (HI IMPEDANCE)	5 METER		
KCL FILLING BOX	YES		
13. ACCURACY	± 0.5%		
NOTES: 1. ELEMENT LENGTH = 150 MM			
2. REACTION SET			
3. PANEL INSTRUMENT (AIS-101) = 1 SET			
ALARM FUNCTION (HIGH/LOW = 10.5 / 8)			

## 6. 결 론

### 가. UF6 cylinder 세척 기본개념 확정

- P & ID 확정
- Data sheet 확정
- 조업 방법 확정

## 제 4 절 우라늄 및 유가 물질 회수 공정 개발

# 목 차

1. 서 론 . . . . .	254
2. 재변환 여액으로부터 불소 회수 공정개발 . . . . .	255
3. 폐메탄을 처리 공정 개발 . . . . .	265
4. 결 론 . . . . .	271

# 표 목 차

Tabel 4-1.	Chemical composition of waste MeOH . . . . .	266
Table 4-2.	Design cretoria for waste MeOH burning . . . . .	267



## 그림 목차

- Fig. 4-1. Schematic flow diagram of fluorine recovery process. 258
- Fig. 4-2. Schematic diagram of experimental apparatus. 259
- Fig. 4-3. SEM photographs of NaF powder produced according to NaOH feeding rate. 262
- Fig. 4-4. Effect of HNO<sub>3</sub> addition on concentration of fluorine in CaF<sub>2</sub> solution. 264
- Fig. 4-5. Photograph of MeOH-burning system. 269

## 1. 서 설

본 연구실에서는 원자력 발전소용 핵연료인 UO<sub>2</sub> 분말 제조 공정 기술 개발은 1979년 부터 기초 연구를 시작한 이래 200 톤 규모의 중수로용 UO<sub>2</sub> 분말 제조 공장을 설계 및 건설하였으며 현재 가동중에 있고 이와 병행하여 200 톤 규모 PWR 용 UO<sub>2</sub> 분말제조 공정의 건설이 진행중에 있다. UO<sub>2</sub> 분말제조 공정을 크게 분류해 보면 분말을 제조하는 주공정과 주공정중에 발생하는 폐액 처리 및 가공공정에서 발생하는 불순 우라늄 및 처리공정으로 분류할 수 있다. 이중 주공정인 UO<sub>2</sub> 분말제조 공정은 이제 거의 기술이 확립된 상태이지만 앞으로 경제성을 높이기 위한 품질개선 연구가 계속 필요하며 불순 우라늄 회수 및 정제공정은 현재의 연구결과로 보아 앞으로 1~2 년내 공정 확립이 확실시 될 전망이다. 특히 주공정중에 발생하는 폐액 처리 문제는 공정전체의 규모와 경제성등에 직접적으로 결부되어 있기 때문에 이의 심도 깊은 연구 및 기술개발은 무엇보다도 중요하다고 하겠다. 폐액처리 공정을 좀더 세분하여 보면 폐액중 우라늄 회수, 유기물질로서의 가치뿐만 아니라 환경적 측면에서 필히 회수되어야 하는 불소 회수, 끝으로 AUC 분말 세척시 사용되는 메탄올의 사용후 처리 문제등이다. 이중 우라늄 회수공정은 최적 회수조건 및 공정 개념이 확정되어 이미 상용공장에 적용중에 있다. 그러므로 본 연구에서는 폐액처리 공정중 필히 회수 되어야 하는 불소 회수 공정 및 사용후 메탄올 처리방안 및 공정에 관한 실험이 수행되었으며 이의 실험자료 및 공정개념을 앞으로 상용공장의 공정개선에 이용하고자 한다.

## 2. 재변환 여액으로 부터 불소 회수 공정 개발

### 가. 개 요

경수로용 핵연료 분말제조시 발생하는 침전여액 중에는 일정량의 우라늄, 불소, 암모니아, 탄산가스 등의 화합물이 용해되어 있다. 이들의 화학 조성으로서 우라늄 : 1 g-U/l,  $\text{NH}_4\text{F}$  : 170 g/l,  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  : 140 g-Ac/l 로 되어 있다. 이중에 다시 회수되어야 하는 물질은 우라늄과 불소인데 이 물질들은 재활용 가치뿐만 아니라 방류되었을시 환경오염에 미치는 영향이 크기 때문이다. 본 연구는 우라늄 회수후 잔존 여액중의 불소회수를 위한 연구이다. 일반적으로 침전법을 이용하여 유가물질을 회수할시 크게 두가지 관점이 공정개발의 주요과제가 된다. 첫째는 용해도가 낮은 salt 로 회수하기 위해 적절한 화합물 선정, 둘째로 여과가 용이하도록 회수될 물질의 입도 크기 제어로 구분할 수 있다. 그러므로 공정이 간단하고 높은 회수효율을 얻기 위해서는 위 두가지 조건이 만족되어야 한다. 이제까지 구미 여러나라에서 재변환 여액으로 부터 불소를 회수할시 사용되는 물질로서 주로 lime ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) 을 사용하고 있다. 이것은  $\text{CaF}_2$  로 제조되었을시 용해도가 가장 낮은것으로 알려져 있다.

그러나 사용되는  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  입자의 입도크기가  $1 \mu\text{m}$  정도로 매우 미세하며 특히 재변환 여액중에 함유된 불소농도가  $92 \text{ g-F/l}$ 로서 전부  $\text{CaF}_2$ 로 회수할시 용액중의  $\text{CaF}_2$ 의 slurry 밀도 증가로 인해 입자끼리의 충돌에 의한 마모등 입도 크기 제어가 거의 불가능한 dense한 collid 상이 되기 때문에 여과공정은 대단히 어려워진다. 이러한 문제조 인해 독일 RBU에서는 재변환 여액중에 함유된 불소를 전혀 처리하지 않고  $\text{NH}_4\text{F}$  용액 상태로 판매하고 있으며 같은 AUC 공정을 도입한 스웨덴의 Asea-Atom의 경우 입도크기가  $100 \sim 200 \mu\text{m}$  정도의 비교적 coarse한  $\text{CaCO}_3$ 를 이용한 고정층 반응기에서 불소를 90% 정도  $\text{CaF}_2$ 로 회수한 다음 최종 불소 회수를  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 로 처리하고 있는데 불소회수를 위한 공정개선이 이루어지고 있다. 그러나  $\text{CaCO}_3$ 의 Bulk density가  $1.2 \text{ g/cc}$  정도이기 때문에 고정층 반응기를 사용할시 충전물질의 장립 및 제거를 위한 부대장비 및 고정층 반응기 용적이 방대해지는등 불소회수를 위한 공정개선에 큰 도움을 주지 못하고 있다. 그러므로 본 연구는 회수 효율이 높고 비교적 용해도도 큰  $\text{NaF}$ 로 회수한 다음 잔여 불소는 lime으로 회수하였다.

#### 나. 실험장치 및 방법

침전여액 중의 불소를 회수하기 위하여 경수로형 분말제조 공정에서 발생하는 폐액과 동일한 조성을 갖도록 불화 암모늄  $170 \text{ g}$ 과 탄산암모늄  $140 \text{ g}$ 을 증류수에 용해시켜  $1 \text{ l}$ 가 되도록 제조하였다. 사용된 시약은 일제 Junsei, SHinyo사 제품의 1급 시약을 사용하여 시료용액을 제조하였으며 폐액중 용해되어 있는  $\text{CO}_2$ 의 제거를 위해 stainless steel 비이커에서 약  $98^\circ\text{C}$ 까지 가열하여 시료 용액으로 사용하였다.

본 연구에서 침전여액중 잔존 불소를 효과적으로 회수키 위해 2 단 침전이 수행되었는데 1 차로 NaF 로 회수되며 최종 잔존 불소는 lime 을 사용하여 CaF<sub>2</sub> 로 회수한다. 재변환 침전여액에서 불소를 회수하는 일련의 공정과정은 그림 4-1 과 같다. 재변환 침전여액중에 우라늄을 회수하고 난 폐액은 1 차 NaOH 로 NaF 를 제조하며 NaF 를 여과하고 난 후 여액중의 잔존 불소는 Ca(OH)<sub>2</sub> 로 처리하여 CaF<sub>2</sub> 를 제조 분리한다.

실험장치는 그림 4-2 와 같다.

침전여액을 가열시 타산가스와 NaF 및 CaF<sub>2</sub> 제조시 암모니아 가스가 발생하기 때문에 실험은 Hood 안에서 수행되었다. 실험방법은 먼저 시료 용액으로 제조된 침전여액에 hot plate 와 magnetic stirrer 를 사용하여 98 °C 까지 가열하여 방냉시키면 초기 침전여액중의 불소 농도가 87 g-F/l 에서 약 11.5 g-F/l 로 증가하게 되는데 이는 폐액으로 부터 CO<sub>2</sub> 제거를 위해 가열할 때 부피가 감소되기 때문이다. 불소에 대한 Na 의 몰비는 끓이기 전을 기준으로 하여 1.1 배 적가하여 NaF 를 제조 하였으며 NaOH 를 적가할시 발열반응으로 인해 소량씩 여러번 투입하여 반응을 완결시켰다. NaF 제조에 대한 반응이 완결되면 여과한후 여액중에 잔존하는 불소를 다시 회수하여 최종 폐액중의 불소농도를 1 ppm 정도의 수준으로 유지시키기 위해 lime 을 소량 첨가 하였으며 반응수율 및 속도를 증진시키기 위해 질산이 소량 첨가되었다. 전체 반응 흐름에 대한 각 단계별 화학 방정식 및 조건은 다음과 같다.

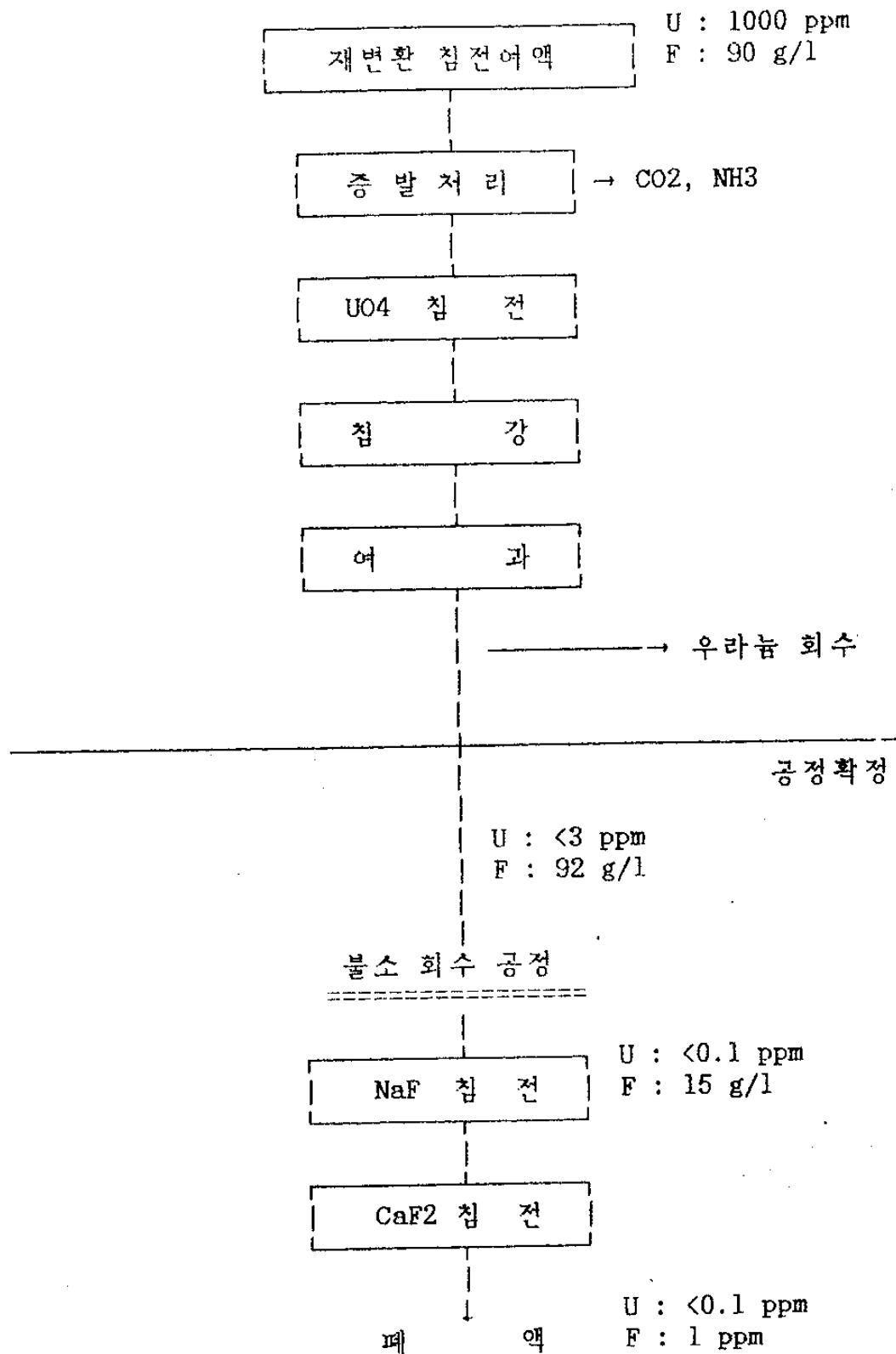
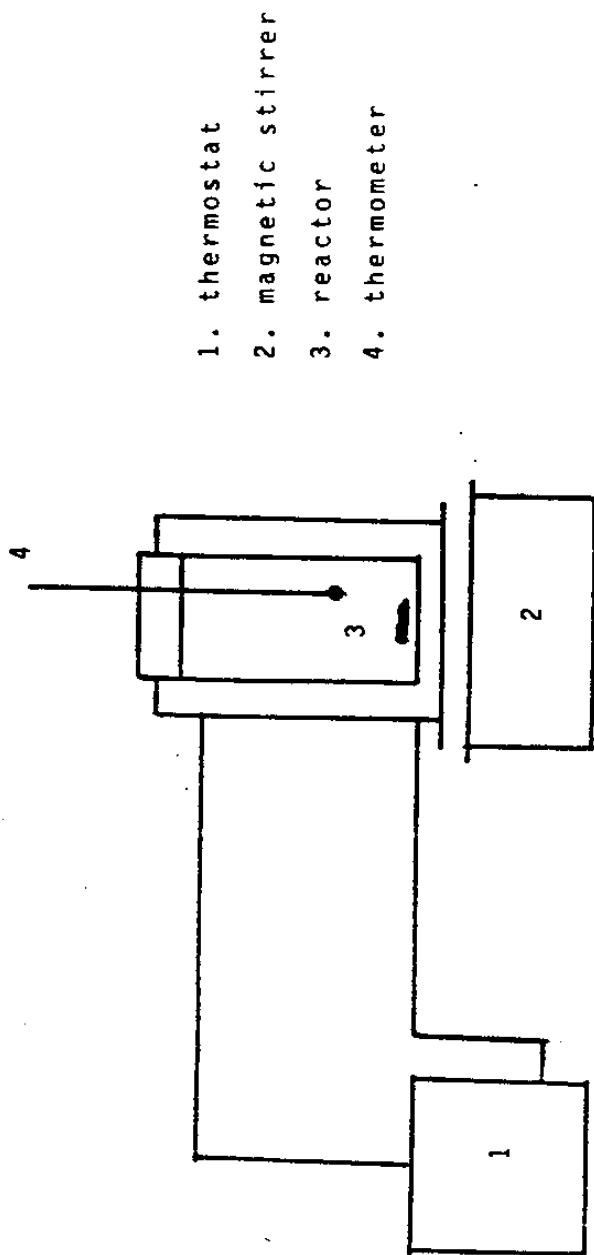


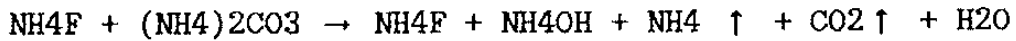
그림 4-1. Schematic Flow Diagram of Fluorine Recovery Process.



- 1. thermostat
- 2. magnetic stirrer
- 3. reactor
- 4. thermometer

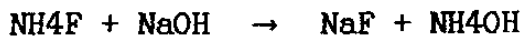
Fig. 4-2. Schematic diagram of experimental apparatus.

- 가열 단계 :



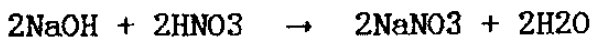
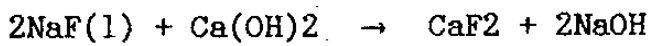
CO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> 및 일부 수분이 증발되므로해서 용액의 부피가 감소하여 불소농도는 90 g-F/l 에서 115 g-F/l 로 농축되며 pH 는 NH<sub>3</sub> 의 증발로 인해 9 에서 7.5 정도로 낮아진다.

- NaF 제조 단계



과잉의 NaOH 첨가로 인해 NH<sub>3</sub> 가스가 발생하게 되며 발열반응으로 인해 소량씩 NaOH 를 주입한다.

- CaF<sub>2</sub> 제조 단계



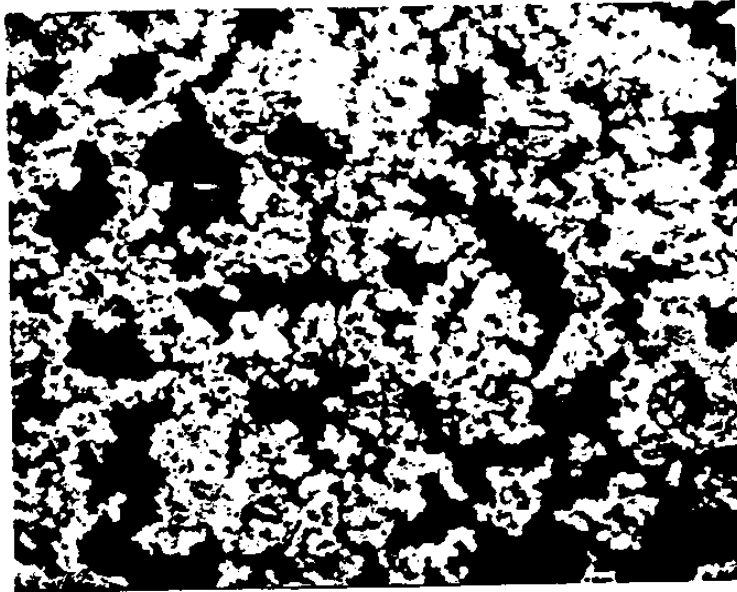
CaF<sub>2</sub> 제조시 반응속도 및 수율을 증진시키기 위해 질산이 첨가된다.



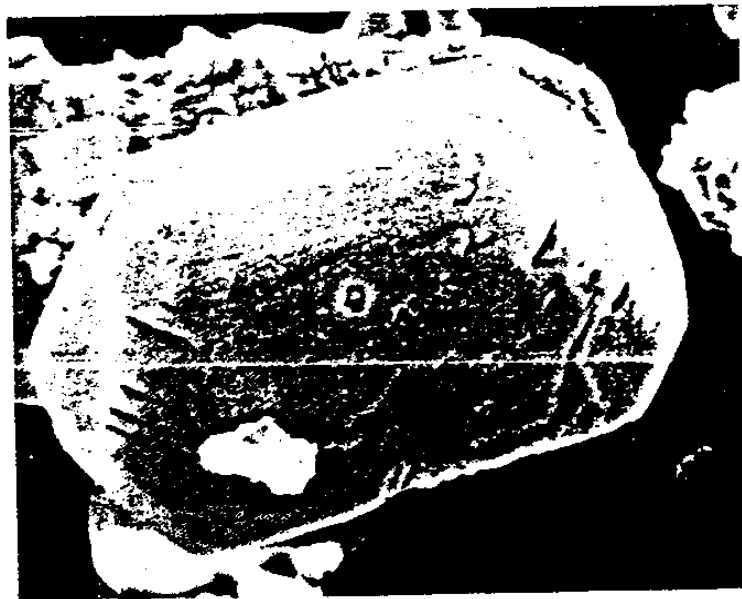
다. 결과 및 고찰

1) NaF 분말제조에 따른 입도 크기 제어

우라늄을  $UO_4 \cdot 2NH_4F$  로 회수하고난 후 잔존 여액중에 남아있는 불소를 회수할시 불소와 NaOH 의 반응 최적 몰비는 전년도 실험과 같이 1:1:1 이었으며 NaF 의 용해도는 15 g-F/l 로서 86 % 의 회수효율을 보였다. 제조된 NaF 분말의 X-ray pattern 정확히 NaF 를 나타내고 있다. 사진 4-3 은 NaOH 주입속도에 따른 NaF 의 입도크기를 보여주고 있다. 주입속도가 빠를 경우 평균 1  $\mu m$  의 입도 크기를 보이지만 주입속도가 느릴 경우 평균 입도크기가 100  $\mu m$  이상으로 성장함을 알 수 있다. 이것은 주입속도에 따른 용액내 과포화도를 나타내는 것으로 주입속도가 빠를수록 과포화도가 증가하는 것으로 해석될 수 있다. 본 연구에서 주입속도를 3 시간 정도 유지시켰을 경우 NaF 입도는 약 100  $\mu m$  정도가 되었다. 그러므로 NaF 형태로 1차 불소를 회수할 경우 86 % 회수 효율에 여과성이 대단히 우수한 비교적 큰 입도를 제조할 수 있기 때문에 여과장치를 단순한 진공 system 으로도 용이한것으로 판단된다.



(high supersaturation)



(low supersaturation)

Fig. 4-3. SEM Photographs of NaF Powder Produced According to NaOH Feeding Rate.

## 2) CaF<sub>2</sub> 제조

NaF 로 불소를 회수하고 난 다음 용액중에 남아있는 불소는 NaF 상태로 있기 때문에 lime 으로 최종처리시 최종 회수 효율을 높이기 위해 질산첨가 실험이 병행되었다. 사용된 질산량은 용액 100 ml 당 10 ml 를 사용하였다. 실험결과는 그림 4-4 와 같다. 회수효율은 반응온도의 영향보다는 질산 첨가에 따른 영향이 더 큰 것으로 나타나고 있다. 그림을 보면 온도가 증가할 수록 잔존 불소농도는 낮아지고 있으나 상온에서 반응시킬 경우에도 질산 첨가시 최종 용액의 불소농도는 1 ppm 정도를 유지시킬 수 있기 때문에 상온조업이 타당한 것으로 판단된다.

### 라. 결 론

재변환 여액중에 함유된 불소는 2 단 침전법으로 회수할 시 거의 100 % 회수 가능하며 각 단계별 회수효율은 다음과 같다.

- NaF 로 회수시 86 % 회수
- CaF<sub>2</sub> 로 회수시 100 % 회수

NaF 형태로 회수시 NaOH 주입속도를 낮출수록 여과성이 우수한 NaF 를 얻게되며 CaF<sub>2</sub> 제조시 소량의 질산을 첨가하면 상온에서도 회수 효율이 높아 회수후 폐액중의 불소농도를 1 ppm 까지 낮출 수 있다.

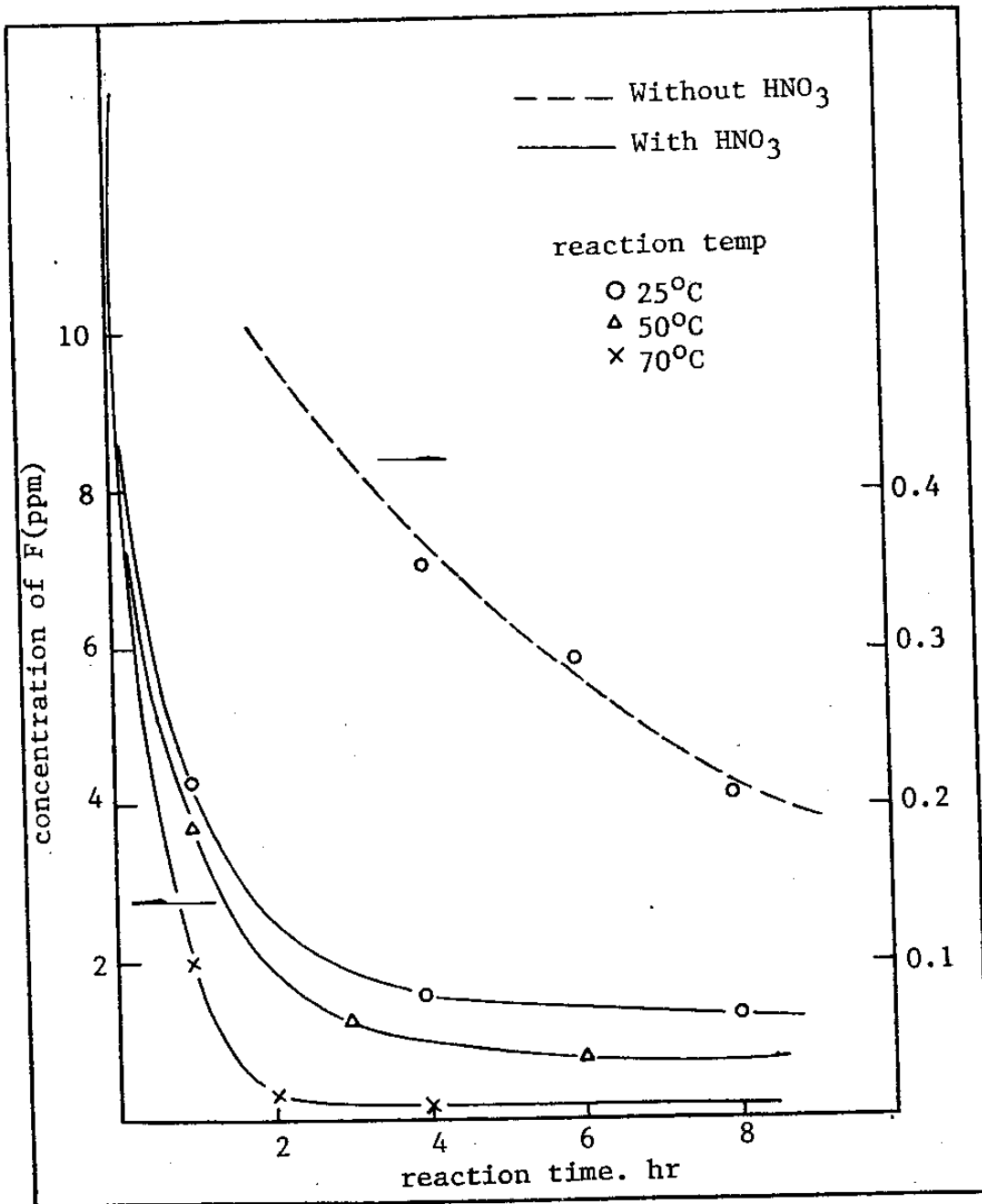


Fig. 4-4. Effect of  $\text{HNO}_3$  Addition on Concentration of Fluorine in  $\text{CaF}_2$  Solution.

### 3. 폐 메탄올 처리 공정 개발

#### 가. 개 요

AUC 공정에서 AUC 분말 세척시 세척제로 메탄올이 사용된다. 세척제로 사용된 메탄올은 AUC cake 속에서 AUC 의 interparticle void 나 AUC 입자 표면에 붙어 있는 filtrate 와 혼합되어 세척제로서 재활용이 불가능한 폐 메탄올이 된다. 재사용이 불가능한 폐 메탄올을 폐기 처분했을 경우 연간 200 ton UO<sub>2</sub> 분말 생산을 기준으로 200 m<sup>3</sup> 가 소요되며 액체 폐기물로 방류시 환경 문제에 미치는 영향이 크기 때문에 이의 처리 및 재활용은 중요한 문제이다. 폐 메탄올 처리하는 방안은 크게 물리적 정제 방안과 연소방안으로 나눌 수 있다. 물리적 정제 방안으로는 ultrafiltration 의 한 방법인 pervaporization 법, 보편적인 증발법, AUC cake 내에서 filtrate 와 methanol 을 분리하는 cutting method 로 분류할 수 있다. Pervaporization 법은 low energy cost 를 보이고 있지만 세계적으로 아직 상용화가 되지 않고 pilot scale 에 머무르고 있다. 메탄올 증발법은 폐 메탄올 증발을 위한 부대시설 및 에너지 소모가 크기 때문에 공정개발의 효과가 적으며 AUC cake 속에서 filtrate 와 메탄올과의 interface 를 조절하는 cutting 방법은 그 분리 효율이 98 % 이상을 보이고 있으나 현재 실험실적 소규모로 시행되고 있고 pilot 규모까지의 성공을 위해서도 해결해야 하는 여러 문제가 남아있다. 이와는 별도로 폐 메탄올의 재활용 측면은 없어도 처리가 용이하며 처리중 발생하는 폐열을 이용할 수 있다는 장점 때문에 메탄올 연속공정도

대단히 합리적인 처리방안으로 평가되고 있다. 본 연구는 사용후 폐 메탄올 처리를 위해 폐 메탄올 연소실험이 수행되었고 우선 폐 메탄올 연소후 배기 가스의 화학조성을 알기 위해 폐 메탄올의 조성이 규명되었다. 99.3 %의 순수한 메탄올로 AUC cake 을 세척할시 AUC cake 속에 남아 있는 filtrate 와 혼합하여 표 4-1 에서 보는것 같이 화학조성을 갖게된다. 이것이 전부 연소되면 flue gas 에서 우라늄은  $0.05 \text{ mg/m}^3$  질소화합물이 전부  $\text{NO}_2$  로 전환된다고 가정하면 약  $450 \text{ mg/m}^3$  이 된다. 우라늄의 경우 NOISH (National Institute of Occupational Safety and Health), ACGIH (American Conference of Govermental Industrial Hygrenists) 에 의하면 수용성 및 불용성 우라늄에 대하여 대기중의 허용 기준치가  $0.2 \text{ mg/m}^3$  이다. 그러므로 폐 메탄올 연소시 flue 가스에서 우라늄의 수치는 대기오염 허용치에 훨씬 밑돌고 있으므로 방출시 큰 문제가 없다. 그러나  $\text{NO}_2$  의 경우 가장 높은 수치를 허용하는 미연방 기준치도  $9 \text{ mg/m}^3$  를 초과하고 있지않고 있는데 폐 메탄올 연소시  $\text{NO}_2$  가  $335 \text{ mg/m}^3$  이 발생되므로 폐 메탄올 연소 system 개발시  $\text{NO}_2$  제거 장치 개발도 병행되어야만 할것이다. 그러나 본 연구는  $\text{NO}_2$  제거 장치 개발에 앞서 폐 메탄올 연소를 위한 연소 system 의 개발 및 실험이 수행되었다.

Table 4-1. Chemical composition of waste MeOH.

	U	$\text{NH}_3$	$\text{CO}_2$	$\text{NO}_2$	MeOH	$\text{H}_2\text{O}$
concentration, g/l	$2 \times 10$	21.6	26.95	1.8	555	216

Table 4-2. Design creteria for waste MeOH burning

Item	
Spontaneous ignition temp.	878 °F
Max. Flame speed	1.6 ft/sec
Heat of vaparization	473 Bta/lb
Heat of combustion	5.7 Kcal/g

나. 실험장치 및 실험방법

1) 설계 기준

표 4-2 에는 메탄올 연소를 위한 설계 기준치가 기술되었다.

- 연소장치 설계시 연소 중심 온도가 최소 470 °C 이상을 유지시켜야 계속 연소를 유지시킬 수 있기 때문에 500 °C 이상이 유지되도록 설계되었다.
- 불꽃의 stability 가 유지되어야만 계속 연소가 일어나기 때문에 Flame velocity 이하로 flue gas 속도를 유지 시켜야 하므로 반응기의 단면적을 조정해야만 한다. 이를 위해 combustion 열과 액체의 증발열들의 자료로서 연소 중심 부분의 온도에 대한 flue gas 의 volume 을 정확히 측정 및 예측은 대단히 중요한 문제이다.

## 2) 실험장치

본 연구를 위해 사용된 실험장치의 상세도 및 장치 전면도는 그림 4-5 에 보여주고 있다. 본 연소장치는 크게 3 부분으로 나뉘어졌다. 연료 주입 장치, 연소 장치, 연도 및 열교환기

- (1) 연료주입 : 연료주입은 air 를 pressurized 시켜 일정한 압력을 유지시키며 일정한 압력에 의해 폐 메탄올이 연소로로 주입된다. 이때 가해지는 압력은 5~6 kg 가 적당하며 그 이하일 경우 연소노즐을 통해 나오는 액적의 drop size 가 비교적 크게 관찰된다. 연료 주입 탱크는 원통형을 편의상 연소노즐의 능력상 4 br 정도 사용가능 하도록 제작되었으며 용적은 20 l 이고 SUS-304 로 제작되었다.
- (2) 연소장치 : 연소장치는 연소노즐과 공기와 연료가 잘 혼합될 수 있도록 하기 위해 연료 분사판이 설치되었고 연소노즐의 capacity 는 폐 메탄올 기준으로 3 Kg/hr 이다. 연소노즐은 Hago 사 제품이고 연소로의 직경은 4" pipe 를 사용하므로써 flue gas 의 velocity 를 1 ft/sec 로 유지시켰다.
- (3) 연소로 및 연도 : 메탄올 연소시 실제 온도는 1000 °C 를 넘고 있기 때문에 연소로의 보호 및 폐열 회수를 위해 연소로 둘레에 coil 을 감아 연소시 발생하는 연소를 회수하였으며 회수를 위해 냉각수가 사용되었는데 70 °C 까지 고온수를 얻을 수 있도록 냉각수량의 조정이 가능토록 하였다. 특히 연소로에서 연도로 flue gas 가 나갈때 미반응 메탄올이 배출되는것을 막기 위해 열교환기 전까지 500 °C 가 유지되도록 연소로의 냉각수량을 제어하였다.



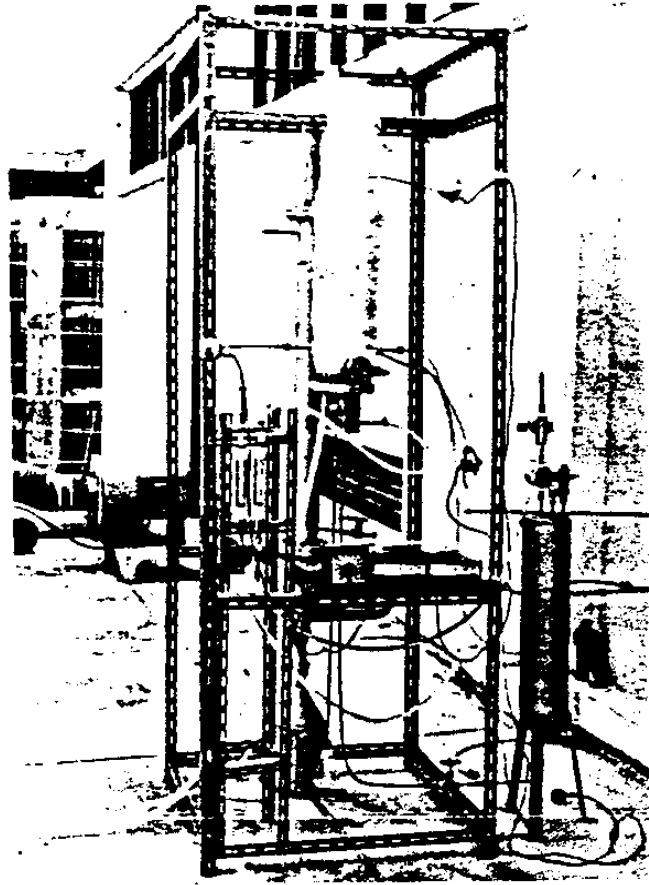


Fig. 4-5. Photographs of MeOH-burning system.

(4) 열교환기 : 500 °C 정도의 Hot flue gas 가 배출되기 전에 열교환기에 의해 열이 제거된 다음 배출되도록 하였으며 배출온도는 50 °C 미만으로 설계되었고 열교환기에서 냉각수의 온도상승은 10 °C 를 유지시켰다.

#### 다. 실험 및 결과

사용된 폐 메탄올은 변환공정에서 배출되는 폐 메탄올을 조성중 본 연구에서는 연소 효율에 관한 연구가 수행되었기 때문에 모사용액으로 물과 메탄올의 혼합물을 폐 메탄올로 사용하였으며 혼합비율은 methanol 70 % 로 하여 사용하였다. 여러차례 메탄올 연소실험이 수행되었는데 요구되는 공기량은 이론치의 150 % 정도가 적정한것으로 나타났으며 150 % 를 넘었을 경우 설계 기준치인 flame velocity 를 넘어서기 때문에 불꽃이 사라지게 되고 150 % 이하일 경우 연소 효율이 떨어지게 된다. 연소 효율은 비색법에 의한 농도 분석인 gas-tec 을 사용하여 연소 효율을 확인하였다. 연소 실험 결과 95 % 연소효율을 보였다.

#### 라. 결 론

- 폐 메탄올의 연소를 위한 연소로가 설계 제작 되었다.

- 처리용량 : 3 Kg.MeOH/hr
- 연소효율 : 95 %

#### 4. 결 론

- 재변환 여액중에 함유된 불소 회수는 다음과 같은 2단 침전법으로 회수한다.
  - NaF 로 회수의 86%
  - CaF<sub>2</sub> 로 최종회수시 100% 회수 가능
- 메탄올 연소시 연소효율 : 95%

### 제 3 장 결론 및 건의 사항

### 제 3 장 결론 및 건의 사항

#### 1. 우라늄 정제공정

- 가. 우라늄 스크랩의 효율적인 처리를 위한 최적 조업 조건 확립
- 나. 스크랩 처리를 위한 배소·산화로 설계 및 제작
- 다. 맥동 추출탑 컴퓨터 코드 개발
  - 컴퓨터 코드의 검정 및 평가

#### 2. U02 분말 제조 공정 개선

- 가. U03 및 U02 의 가공 구조 규명
- 나. 입자간의 인력 측정
  - Modified two phase model 에 적용
- 다. 유동층 반응기 개선
  - AUC 분말 공급 feeder 및 유동층 반응기 distributor 개조
    - Feeder : vibration → pinch valve
    - Distributor : cone → cylinder type

#### 3. 재변환 공정 개선

- 가. UF6 cylinder tail 회수를 위한 P & ID 확정

#### 4. 우라늄 및 유기물질 회수 공정 개발

##### 가. 재변환 여액중 불소 회수

- NaF 로 회수

110 g-F/l  $\longrightarrow$  15 g-F/l (86% 회수)

- CaF<sub>2</sub> 로 회수

150 g-F/l  $\longrightarrow$  1 ppm (100% 회수)

##### 나. 메탄올 처리 기술 개발

- 연소로 설계 및 제작

연소효율 : 95%

앞으로도 UO<sub>2</sub> 분말 품질 개선 및 공정 개선을 위해 지속적인 연구가 필요하다.

## 주 의

1. 이 보고서는 과학기술처에서 시행한 특정연구 개발사업의 연구보고서이다.
2. 이 연구개발내용을 대외적으로 발표할 때에는 반드시 과학기술처에서 시행한 특정연구개발사업의 연구결과임을 밝혀야 한다.