

제 4 차년도
최종보고서

핵 연 료 개 발

Development of Nuclear Fuel

핵연료 재변환 공정 개선 연구

Improvement of Reconversion Process for Nuclear Fuel

연구 기관

한국 원자력 연구소

寄贈
一九九一年 9月 21日
과학기술처
寄贈本

과 학 기 술 처

提 出 文

科學技術處 長官 貴下

本 報告書를 "核燃料 再變換 工程 改善 研究" 사업의 1990年度 研究 報告書로
提出합니다.

1991. 7.

주관연구기관명 : 韓國原子力研究所

연구책임자 : 張 仁 順

참 여 자 : 朴珍浩, 金應鎬, 朴璋鎭, 金泰俊, 鄭慶采, 鄭原明,
崔鍾鉉, 李揆一, 禹汶植, 金永煥, 金淵九, 洪淳福,
姜永煥, 柳禹錫, 朴志淵, 朱基南, 朴鍾萬, 朴世珍

감수 위원 : 직 급 : 책임 연구원

성 명 : 金 容 翊

여 백

要 略 文

I. 題 目

核燃料 再變換 工程 改善 研究

II. 研究目的 및 重要性

本研究의 目的은 國內 全 原子力 發電所에 핵연료를 安定的으로 全量 공급할 수 있는 變換 및 再變換 技術의 확립 및 土着化에 있으며, 더 나아가 開發되어진 AUC 工程을 토대로 改良型 核燃料 物質 製造의 기틀을 마련하는 데 있다.

III. 研究內容 및 範圍

1. 變換/再變換 공정 改善 연구 ('87~'90)

가. 우라늄 精製 工程

1) 중수로 UO_2 粉末 제조용 UN 溶液 생산 (100톤- UO_2 /년) 을 위한 기술 지원

가) 시설의 自動化

- 맥동탐 동 特性에 관한 컴퓨터 코드 開發

- 맥동탐 체류량 자동 측정

2) 加工 工程에서 排出되는 scrap 처리

가) 溶媒抽出을 이용한 scrap 처리 기술 개발

나) 소규모 dirty scrap 처리를 위한 代替 技術 開發.

나. 變換 工程 改善

- 1) 商用규모 (100톤-UO₂/년) 운전에 따른 工程 變數 研究 및 裝置 再開發
- 2) 變換 技術 土着化를 위한 UO₂ 粉末 品質 特性 규명
- 3) 連續式 工程 開發을 위한 資料 획득.

다. 再變換 工程 改善

- 1) UF₆ 사용에 따른 취급, 輸送등에 관한 技術 開發
- 2) 核臨界 防止를 위한 裝置 開發
- 3) UF₆ tails 回收 工程 開發
- 4) 高燃燒用 핵연료 물질 개발
가) 개기공 制御用 粉末 製造.

라. 우라늄 및 유기물질 回收

- 1) 변환 및 재변환 공정에서 排出되는 우라늄의 回收 工程 확립 및 상용 시설 운영
- 2) 불소 回收 工程 확립 및 상용 시설 설계
- 3) 變換 및 再變換 工程에서 排出되는 폐메탄올 처리 기술 개발.

2. 再變換用 개량형 核物質 제조 技術 開發 ('90~'91)

가. 球形 Gd₂O₃ 분말 제조

- 1) 粉末 製造 技術 評價
- 2) 球形 粉末 製造.

나. Al 도핑 AUC, UO₂ 粉末 및 燒結體 製造

- 1) Al 도핑 효율 측정
- 2) 熱的 特性 研究
- 3) 燒結體 特性 研究.

다. AUC 로 부터 UO₂ 까지 相轉換에 따른 물성 연구

- 1) 相變化에 따른 相 解釋
- 2) 速度論 研究.

라. 불소 回收 및 再活用 技術 開發

- 1) 回收된 불소의 再活用に 관한 方向 제시.

IV. 結果 및 活用に 대한 建議

1. 變換/再變換 工程 改善 研究

가. 우라늄 精製 工程

- 1) population & dispersion model 에 의한 맥동탑 설계용 컴퓨터 코드 개발
- 2) 맥동탑 체류량 자동 측정을 위한 모델 및 시스템 개발
- 3) 우라늄 스크랩 特性 및 焙燒 特性 확립
 - 조업 조건 확립/焙燒爐 및 酸化爐 제작
- 4) 電氣 化學的 方法에 의한 우라늄 환원 速度式 확립
- 5) 沈澱-結晶化에 의한 우라늄 回收 최적 條件 확립.

나. 變換 工程 改善

1) 流動層 反應器 구조 改善

- AUC feeding system : vibration type → pinch valve
- 가스 분사판 : cone type → cartridge type

2) AUC slurry 移送 시스템 改善

- pump → 加壓 가스 사용

3) AUC/UO₂ 粉末 特性 규명

- AUC 분말의 球形化 mechanism 규명
- Hg-porosimetry 와 SEM 으로 부터 UO₂ 의 物性 豫見 ;
tapped density 와 particle density
- 氣孔 特性에 관한 資料 획득

4) 流動 特性 규명

- AUC/UO₃/UO₂ 粉末에 관한 流動化 特性 규명 ;
U_{mf}, U_{mb}, U_{fb} 등 자료 獲得
UO₂ 분말 Group "A" 로 확인 → 連續 工程 가능성 확인
- 連續 工程에 대한 資料 獲得
RTD, 速度論으로 부터 컴퓨터 모사를 통한 連續工程 特性 分析

다. 再變換 工程 改善

1) UF₆ 취급, 輸送등에 관한 技術 개발

- UF₆ 氣化器 설계 및 이송 system 開發

2) Slab type AUC 沈澱槽 설계, 제작

- 水力學的 特性 규명
- AUC 沈澱槽 설계

3) UF₆ cylinder 로 부터 tail 回收

- tail 回收 工程 확립 및 最適 工程 評價 ;
400톤/년 까지는 外國 備役 바람직함.

4) Al-도핑 AUC 제조

- 最適 도핑 時期 : 沈澱 끝나기전
- 도핑된 Al 크기 : 0.1~0.2 μm
- 도핑 效率 : 16 %.

라. 우라늄 및 有價 物質 回收

1) 工程 廢液으로 부터 우라늄 回收

變換 : ADU 로 回收 ; Lagoon 으로 폐기

(最終 液體 廢棄物 中 우라늄 濃度 : 10~20ppm)

再變換 : UO₂.2NH₄F 로 回收 後 最終 廢液은 불소 回收 工程으로

移動 (최종 액체 폐기물 중 우라늄 농도 : 1~2ppm)

2) 불소 回收 工程 開發

- 再變換 廢液 中 불소를 NaF 로 回收

(불소 회수 후 농도 : 98 g-F/l → 10 g-F/l, 90 %회수)

- NaF 回收 後 殘存 餘液은 强制 蒸發 後 回收)

3) 廢메탄을 處理 技術 開發

- 폐메탄을 前處理 工程·개발
- 蒸溜에 의한 廢메탄을 회수 再活用 (再變換).

2. 再變換用 改良型 核物質 제조 기술 개발

가. 球形 Gd₂O₃ 분말 제조

- 1) 球形 粉末 및 Gd_2O_3 核燃料에 관한 기술 보고서 作成
- 2) 1 μm 이하 球形 Gd_2O_3 제조 조건 確立
- 3) 구형 가돌리늄 化合物의 熱的 特性 규명 :
1200 °C 에서 結晶構造 變換 (cubic \rightarrow monoclinic).

나. Al 도핑 AUC, UO_2 粉末 및 燒結體 제조

- 1) Al 도핑 效率 ;
 - AUC 제조시, 80 %
 - UO_2 제조시, 80 %
- 2) Al 粒子的 吸着式 제시
- 3) 여러 Al 化合物을 UO_2 와 混合 소결시, 소결 특성 규명
(소결 밀도, 기공 크기, 開氣孔率 등)
 - 氣孔 모양은 순수 UO_2 때와 유사
 - 粒子 크기 : 10 μm 이상
 - 開氣孔率 : 소결밀도 10.35 g/cm^3 에서 1 %미만.

다. AUC 로 부터 UO_2 까지 상전환에 따른 物性研究

- 1) 수소분위기에서 AUC $\rightarrow UO_2$ 의 환원 반응시 다양한 상이 존재 ;
AUC \rightarrow A- UO_3 \rightarrow α - UO_3 \rightarrow α - U_3O_8 \rightarrow U_4O_9 \rightarrow UO_{2+x} \rightarrow UO_2
- 2) 各 相 變化에 따른 速度論 제시
AUC \rightarrow A- UO_3 : Nucleation-growth model
 α - UO_3 \rightarrow α - U_3O_8 : Nucleation-growth model
 α - U_3O_8 \rightarrow UO_2 : N-order model.

라. 불소回收 및 再活用 技術 開發

- 1) 第 2 世代 불소 光纖維로의 活用に 관한 可能性 확인 및 製造 工程 제시.

本 研究를 통해 變換/再變換 技術은 確立되었고 土着化 되었다고 볼 수 있다. 그러나 앞으로 本 工程은 2 가지 點에 있어 계속적인 發展이 要求되고 있는데 첫째, 工程의 經濟性을 極大化 하여 國際 경쟁력이 있는 공정인 되도록 노력 하는것과 둘째, 本 研究를 통해서 基礎 資料가 獲得 되었지만 改良型 核燃料 製造를 위한 工程 및 技術 開發의 노력이 필요하며 앞으로 本 工程이 國際化, 先進化 되는데 중요한 契機가 되리라 믿는다.

여 백

SUMMARY

I. Project Title

Improvement of Reconversion Process for Nuclear Fuel

II. Objective and Importance of the Project

The object is to establish and indigenize the technology of conversion and reconversion for stable nuclear fuel supply to all the Korean nuclear power plants, and furthermore to lay a groundwork for manufacturing the high burnup nuclear fuel based on the developed AUC process.

III. Scope and Contents of the Project

1. Improvement of conversion and reconversion process ('87~'90)

1-1. Uranium purification process

1) Technical support for the production of UN solution (HWR Fuel)

- Process automation
 - Development of computer code to simulate the dynamics of the pulsed extraction column
 - Automatic measuring of holdup in the pulsed column

2) Improvement of process for uranium scrap regeneration

- Development of treatment technology for uranium scrap using the solvent extraction
- Development of alternative technology for the small amount of dirty scrap.

1-2. Improvement of conversion process for HWR

- 1) Identification of process parameter in the commercial plant (100 ton- UO_2 /year) and modify the equipment
- 2) Improvement of UO_2 powder properties for indigenization
- 3) Basic data acquisition for the development of the continuous AUC process.

1-3. Improvement of reconversion process for PWR

- 1) Technology development of the treatment and handling of UF_6
- 2) Equipment development for avoiding the nuclear criticality
- 3) Development of the recovery process of UF_6 tails
- 4) Development of the high burnup nuclear fuel
 - powder production for controlling open pores.

1-4. Recovery of uranium and valuable materials

- 1) Establishment of uranium recovery process from AUC filtrates in conversion and reconversion processes and operation of the commercial facilities
- 2) Establishment of fluorine recovery process and design of the commercial facilities
- 3) Development of treatment technology for waste methanol from the conversion and reconversion process.

2. Development of manufacturing technology of the high burnup nuclear materials for PWR

2-1. Preparation of spherical Gd_2O_3 powder

- 1) Technology assessment for powder production
- 2) Production of spherical powder.

2-2. Manufacturing the Al-doped AUC, UO_2 powders and the sintered pellets

- 1) Prediction of doping yield
- 2) Thermal stabilities of Al-doped powders
- 3) Analysis of the pellet characteristics.

2-3. Investigation on the material property changes accompanied by the phase change from AUC to UO_2

- 1) phase analysis in the phase change
- 2) Reaction kinetics.

2-4. Technology development of recovery and reuse of fluorine

- 1) Proposal of the reuse method for recovered fluorine.

IV. Results and Proposal for Application

1. Improvement of conversion and reconversion process ('87~'90)

1-1. Uranium purification process

- 1) Development of the computer code to design the pulsed column by the population and dispersion model

- 2) System installation for measuring holdup automatically and establishment of hydrodynamic model based on slip velocity
 - 3) Evaluation of uranium scrap properties and establishment of calcination condition
 - 4) Establishment of uranium reduction kinetics to design the electrochemical equipment
 - 5) Establishment of the optimum operating condition to recover uranium by precipitation-crystallization method.
- 2. Improvement of conversion process for HWR
- 1) Improvement of the fluidized bed reactor in commercial plant
 - Feeder : vibration type → pinch valve type
 - Distributor : cone type → cylinder type
 - 2) Improvement of the transportation system of AUC slurry
 - pump → compressed air
 - 3) Investigation on the properties of AUC and UO₂ powders
 - Examination on the sounding mechanism of AUC powder
 - Estimation of UO₂ powder properties from mercury porosimetry and SEM (e.g., tapped density, particle density, etc.)
 - Basic data acquisition for pore structure
 - 4) Investigation on the fluidization characteristics
 - Fluidization characteristics of AUC, UO₃ and UO₂ powders (U_{mf}, U_{mb}, U_{fb}, etc.)
 - Group A powder → applicable to continuous process

- Basic data acquisition for continuous process
 - performance analysis of continuous process through computer simulation from RTD and kinetics.

1-3. Improvement of reconversion process for PWR

- 1) Technology development of the treatment and handling of UF₆
 - Design of UF₆ vaporizer and development of UF₆ transportation system
- 2) Design and manufacture of slab-type AUC precipitator
 - Examination of hydrodynamic characteristics
 - Design of slab-type AUC precipitator
- 3) Recovery process of UF₆ tails
 - Establishment of the recovery process and assessment for the optimum process
 - Foreign services being more economical for up to 400 tons/yr
- 4) Manufacturing the Al-doped AUC powder
 - optimum doping time : final stage of precipitation period
 - doping Al size : 1~2 μm
 - doping yield : 16 %.

1-4. Recovery of uranium and valuable materials

- 1) Uranium recovery from AUC filtrate
 - Conversion : storage in Lagoon after the recovery of uranium as ADU
 - Uranium concentration in the final waste solution
: 10~20 ppm

- Reconversion : transport to the fluorine recovery process
after the recovery of uranium as $UO_2 \cdot 2NH_4F$
- Uranium concentration in the final waste solution
: 1~2 ppm

2) Fluorine recovery process

- Fluorine recovery in AUC filtrate from reconversion process
- Recovery as NaF
98 g-F/1 → 10 g-F/1 (recovery yield : 90%)
- Recovery of residue after vaporizing the NaF filtrate
solution

3) Development of treatment technology for waste methanol

- Establishment of the pretreatment process for waste methanol
- Recovery of methanol by distillation and reuse : reconversion
process.

2. Development of manufacturing technology of the high burnup nuclear materials for PWR

2-1. Preparation of spherical Gd_2O_3 powder

- 1) State of art report for the spherical particles and gadolinia
nuclear fuel
- 2) Establishment of manufacturing condition of spherical Gd_2O_3
particles in submicron size

3) Examination of thermal characteristics of spherical gadolinium compound

- Change of crystal structure at 1200 °C
(cubic → monoclinic).

2-2. Manufacturing the Al-doped AUC, UO₂ powders and the sintered pellets

1) Al doping yield

- for AUC → 80 %
- for UO₂ → 80 %

2) Proposal of the adsorption equation for Al-doping

3) Examination of the sintering characteristics of various Al-UO₂ mixed powders come from different Aluminum source (sintering density, pore size, open porosity, etc.)

- Similar to pure UO₂ in pore shape
- Grain size : > 10 μm
- Open porosity : < 1% at the sintered density = 10.35 g/cm³

2-3. Investigation on the material property changes accompanied by the phase change from AUC to UO₂

1) Existence of various phases during the reduction reaction of AUC to UO₂ in the H₂ atmosphere

- AUC → A-UO₃ → α-UO₃ → α-U₃O₈ → U₄O₉ → UO_{2+x} → UO₂

2) Proposal of kinetics for each phase change

- AUC \rightarrow A-UO₃ : Nucleation-growth model
- α -UO₃ \rightarrow α -U₃O₈ : Nucleation-growth model
- α -U₃O₈ \rightarrow UO₂ : Nth-order model.

2-4. Technology development of recovery and reuse of fluorine

- 1) Identification of the feasibility of usage as the fluorine optical fibers of 2nd generation.

Through the study, the conversion and reconversion technologies have been established and indigenized. However, continued development of these technologies is required in two respects. Firstly, in order to have international competitive capability, further researches on the maximization of the process economics should be performed continuously. Secondly, although basic data have been acquired through the study, the development endeavor of the process technology of the high burnup nuclear material for PWR is believed to be very important in the internationalization and furthermore advancement of the AUC process developed by us.

CONTENTS

Part 1. Introduction.....	III
Part 2. The Main Subject.....	III
Chapter 1. Phase Changes and the Kinetics of AUC to UO ₂	III
1. Introduction.....	1
2. Literature Survey.....	3
3. Theoretical Background.....	22
4. Experimental.....	35
5. Results and Discussion.....	36
6. Conclusion.....	72
References.....	73
Chapter 2. Preparation of Al-doped UO ₂ Powder.....	75
1. Introduction.....	83
2. Al-doped AUC Powder.....	85
3. Al-doped UO ₂ Powder.....	130
4. Conclusion.....	141
References.....	143
Chapter 3. Preparation of Spherical Gd ₂ O ₃ Powder.....	145
1. Introduction.....	150
2. Theoretical Background.....	154
3. Experimental.....	158
4. Results and Discussion.....	163
5. Conclusion.....	188
References.....	189

Chapter 4. The Recovery and Use of Fluorine.....	191
1. Introduction.....	195
2. Applications of Fluorine to Optical Glass and Optical Fiber.....	196
3. Principles of Optical Transmission and Parameters Affecting Optical Transmission.....	199
4. Optical Fluorine Fiber.....	205
5. Conclusion.....	211
References.....	
Chapter 5. Al-doped UO ₂ Pellets.....	213
1. Introduction.....	218
2. Literature Survey.....	219
3. Experimental.....	226
4. Results and Discussion.....	231
5. Conclusion.....	257
References.....	258
Part 3. Conclusions and Propositions.....	261
Appendix.....	267

목 차

제 1 장 서 론	ⅢⅢ
제 2 장 본 론	ⅢⅠ
제 1 절 상변화 및 속도론에 관한 연구(AUC → UO ₂)	ⅢⅢ
1. 서 론	1
2. AUC 환원반응에 관한 문헌고찰	3
3. 이론적 배경	22
4. 실험방법	35
5. 결과 및 고찰	36
6. 결 론	72
참고문헌	73
제 2 절 알루미늄 도핑 UO ₂ 분말 제조	75
1. 서 론	83
2. Al흡착 AUC 분말 제조	85
3. Al도핑 UO ₂ 분말제조	130
4. 결 론	141
참고문헌	143
제 3 절 구형 Gd ₂ O ₃ 분말 제조에 관한 연구	145
1. 서 론	150
2. 이론적 배경	154
3. 실험	158

4. 실험 결과 및 고찰	163
5. 결 론	188
참고문헌	189
 제 4 절 불소 회수 및 이용 기술 개발	 191
1. 서 론	195
2. 불소 광유리 / 광 섬유에의 응용	196
3. 광 전송 원리 및 전송에 미치는 영향	199
4. 불소 광 섬유	205
5. 결 론	211
 제 5 절 알루미늄 도핑 UO ₂ 소결체 제조	 213
1. 서 론	218
2. 문헌 조사	219
3. 실험 방법	226
4. 결과 및 고찰	231
5. 결 론	257
참고 문헌.....	258
 제 3 장 결론 및 건의 사항	 261
 부 록	 267

제 1 장 서 론

여 백

제 1 장 서 론

중수로용 핵연료 국산화를 위해 1982년 UO_2 분말 생산에 관한 본격적인 연구가 시작된 이후 1989년에 비로서 중수로 및 경수로용 UO_2 분말 제조 상용 시설을 준공하기에 이르렀다. 그간의 연구 과정을 보면 실질적인 기초연구는 1979년 부터 시작되어 1982년에 년 1톤 규모 bench scale, 1983년에는 10톤 규모 파이롯 규모 1985년에는 25톤 파이롯 규모로 AUC 공정이 발전되어 오면서 시제품이 제작되어 월성 원자력 발전소에 장전되고 성공적인 연소 후 인출이 되어 우수한 핵연료 임이 입증되었고 동시에 본 공정의 개발국인 독일 KWU 에 본 연구에서 얻어진 분말에 관한 품질검사 의뢰 결과 독일에서 제조되는 AUC- UO_2 분말과 동일한 품질을 지니는 핵연료로서 전혀 손색이 없음이 밝혀졌다. 이러한 실험실적 규모, bench 규모, 10톤, 25톤 파이롯 규모에서 얻어진 공정 자료 및 경험을 토대로 월성 원자력 발전소에 전량공급이 가능한 중수로용 핵연료 UO_2 분말 제조 100톤 규모 상용 시설의 설계 및 건설이 됐고 1987년에 준공하여 현재까지 중수로용 UO_2 분말을 전량 공급하고 있다. 또한 중수로에서 얻어진 경험을 토대로 1986년 부터 경수로용 UO_2 분말제조 공정의 기본 설계가 착수되어 1990년 국내 경수로 발전소에 전량 공급하게 되었다. 지난 연구를 돌이켜 보면 크게 3단계로 나뉠 수 있는데 그 1 단계는 1979년에서 1981년에 이르는 기초 연구 단계로서 이 기간에는 주로 UF₆ 취급, AUC 분말 제조 및 폐기물 처리에 관한 기초 연구들이 수행되었고 2 단계는 1982년 부터 1986년으로 이때 부터 국가 주도 특정연구로 본 연구가 진행 되었는데 이 기간은 중수로용 핵연료의 시제품을 제작하는 것이 연구의 목적이었다. 그러므로 제 2 단계에서 부터 UO_2 분말 제조 공정이 확립

되었고, 기술 축적이 이루어진 시기라고 말할 수 있다. 제 3 단계는 1987년 부터 1991년 현재까지 연구로서 2 단계에서 10톤 및 25톤 규모에서 얻어진 운전 경험, 설계자료를 토대로 중수로 및 경수로 상용 공장 건설 및 운전하는 단계로 연구의 목표는 국내 전원자력 발전소에 핵연료를 전량 공급하여 특히 안정적 공급 체계를 갖추는 것인데 이를 위해 연구의 방향은 크게 3 가지로 주어졌다. (1) 2 단계까지는 주로 주 공정에 대한 연구가 대부분이었으나 상용공장 건설을 위해 부 공정들의 설계 및 그에 따른 연구가 선행 되었고 (2) 상용공장 운영시 파이롯 규모에서는 경험치 못한 문제에 대한 문제 해결 (3) 기존 핵연료 제조 공정이 앞으로 개량 핵연료 제조에 적합한지의 가능성 확인 및 그에 따른 기초 연구등이었다.

1987년 부터 시작된 3단계 연구를 년도별로 살펴보면 1987년 부터 1990년 까지 앞서 언급된 (1), (2) 항에 의거 연구가 수행 되었는데 연구 범위의 주를 보면 우라늄 정제, 변환공정 개선, 재변환 공정개선, 우라늄 및 유가물질 회수로 구분되어 연구 되었다.

우라늄 정제 공정은 분말 시설 운영중이나, 가공의 찌꺼기에서 발생하는 scrap 을 전량 회수 처리하여 핵연료로 사용 가능하게 정제 시키는 공정으로 우선 가공에서 발생하는 scrap 의 경우 변환 공정은 우라늄을 회수하여 전처리 시키는 공정을 확립 및 개발하여 중수로 공장엔 적용 시켰고 재변환 역시 Clean scrap 의 경우 U_3O_8 으로 회수하여 기공 형성제로 활용하고, dirty scrap (0.5 %총생산량)은 변환공정과 유사한 scrap 회수 개념을 도입하여 경수로 공장에 적용 현재 가동중에 있다. 특히 이렇게 얻어진 우라늄의 정제 및 정제공정의 자동화를 위해 본 연구기간중 맥동탑 특성 연구 및 설계가 수행되어 맥동탑내 동특성에 관한 컴퓨터 코드가 개발 되었고 이는 앞으로

맥동탑내 우라늄 정제 현상을 예측하고 자동화에 필요한 중요한 자료로 활용될 예정이며 이와 더불어 맥동탑내 분산산 체류량을 자동 측정하기 위해 data acquisition system 이 개발 되었는데 이는 앞으로 조업 변수 변화에 따른 운전적응 능력 향상에 자료를 활용될 것이다. 이밖에 앞으로 dirty scrap 은 소규모로 불연속적으로 발생하나 실제 공정은 용매 추출공정인 관계로 소규모 용량을 즉각 처리할 수 없고 일정 분량까지 저장된 후 사용되어야 하기 때문에 공장 운영에 불리한 점을 주게 된다. 이의 해소를 위해 소규모 dirty scrap 처리를 위한 대체 기술이 개발 되었는데 이는 전기화학적 및 결정화에 의한 정제 기술 개발로써 앞으로도 계속 연구가 요망된다 (부록 2 참고).

변환 공정 개선에서는 10톤/25톤 파이롯 규모에서 얻어진 UO_2 분말 제조 경험과 품질의 규격을 100톤 규모 상용시설에 성공적으로 적용하기 위해 시설 확장에 따른 공정 변수 및 장치를 재개발하는데 있는데 이들은 상용시설을 운영함으로써 얻어진 자료로 부터 장치가 개선 되었다. 개선된 곳을 보면 유동층 반응기에서는 AUC feeding system 의 경우 파이롯 플랜트에서는 vibration feeder 였으나 100톤 규모 운전시 vibration feeder 에 부착된 Hopper 내로 압력 증가 지연으로 steam 이 hopper 내로 유입됨으로 해서 독일 RBU 에서 사용하는 pinch valve 로 대체 하였고 가스 분사판은 cone type 이었으나 수명이 6개월 이하인 까닭에 교체 주기가 빈번하기 때문에 새로운 가스 분사판 형인 cartridge 형으로 교체 하였는데 효율은 매우 양호 하였다. 이외 AUC 침전조에서는 AUC 슬러리를 침전조에서 여과기로 이송할 시 이송 pump 가 사용 되었는데 이를 가압 가스로 대체하여 보다 원활한 이송이 되게 되었다. 장치 개선 측면외에 파이롯 규모에서 얻어진 UO_2 분말의

품질을 상용규모에서도 성공적으로 재현시키기 위해 일련의 관련 기초 연구가 수행되었는데 이 연구는 결국 AUC 공정의 기술 토착화에 기여하게 되었는데 그 연구 내용을 간략하게 살펴보면 UO_2 말 기공구조, 결정립 비표면적과 같은 UO_2 분말 특성이 제조 과정중 변화에 대해 연구되었다. 또한 기초 연구로서 분말 특성에 관한 연구 이외에도 AUC 공정의 궁극적 개선 목표이자 방향이 현재 회분식에서 연속식 공정을 바뀌어 가려는 추세이기 때문에 유동층 반응기내에서 RTD (residence time distribution) 가 연구되었다 (부록 4 참조).

재변환 공정 개선의 경우 핵연료 주식회사에 건설되는 년 200톤 규모 재변환 시설의 성공적 설계, 건설 기술 지원 및 운전이 본 연구의 목표였는데 설계 자료의 대부분은 주로 변환공정 개발시 획득된 자료로 이루어 졌지만 특히 재변환 공정에서 고려되어야 할 사항으로 UF_6 사용에 따른 제문제 즉 UF_6 취급, 이송등에 관한 기술 습득이 매우 중요했으며 또 한가지로 3.5 %의 U 사용으로 인한 핵임계 발생의 소지가 있음으로 해서 이의 방지를 위한 제반 장치의 임계해석에 따른 장치설계가 재변환 공정 연구의 연구 목표였다. 그러므로 이를 위해 1987년도인 1차년도에는 UF_6 기화기가 설계되었는데 이는 차후 재변환 공장의 UF_6 기화기 제작에 기초 자료로 활용되었고 핵임계로 인해 변환 공정에서는 AUC 를 제조할 시 원통형 침전조를 사용하나 재변환의 경우 평판형 침전조가 사용됨으로 해서 침전조의 수력학 특성 및 분말 특성에 관한 기초 자료가 획득되었고 이들 자료는 재변환 공장 설계시 반영되었다. 1988년에서 1989년인 2년에는 UF_6 cylinder tail 회수에 관한 연구가 수행되어 tail 회수에 관한 공정도가 완성되고 tail 회수에 관한 공정평가 이루어 졌는데 년 400톤 규모가 되어야 tail 회수 장치 운영이 경제성이 있

는 것으로 나와있고 현재와 같이 200톤 규모에서는 UF₆ cylinder 세척은 외국 용역이 더 경제적인 결론이 나왔다. 이외 경수로용 핵연료 품질 및 안정성 향상을 위해 UO₂ 소결체 개기공 제어용 UO₂ 분말 연구가 수행되어었다 (부록 4 참조).

공정에서 배출되는 우라늄 치 유가물질 회수는 매우 대단히 포괄적으로 연구 되었는데 크게 3 분과로 연구 되었다.

(1) 변환 및 재변환 공정중에 배출되는 폐액중의 우라늄 회수로서 두 공정이 다 공정이 확정되어 상용공장에 적용 되었는데 변환의 경우 ADU 로 회수하고 나면 최종 액체 폐기물 중의 우라늄 농도는 10~20 ppm 이 되고 이것은 Lagoon 에 저장하여 자연 증발시킨다. 재변환의 경우 UO₄.2NH₄F 로 회수 하면 최종 액체 폐기물 중의 우라늄 농도는 1~2 ppm 남은 폐액은 불소 회수 공정으로 보내진다. 불소 회수 공정의 경우 NH₄F 용액으로 부터 NaF 로 불소를 회수 하여 연해 저장중에 있다. 앞으로 회수된 불소 재활용을 위한 연구는 대단히 중요하리라 기대되어진다. 끝으로 폐메탄올 처리의 경우 폐메탄올에 함유된 탄산 암모늄, 질화 암모늄의 제거를 위한 전처리 공정이 확립되어 2 가지 처리 방법이 진행 되었는데 첫째 증류에 의한 재활용은 85 %메탄올을 99 %까지 순도를 높여줌으로 해서 재변환 시설에 적용되었고 연소에 의한 처리는 폐메탄올 연소 장치 및 연소 효율등이 개발 되었으나 연소후 연소 가스로 방출되는 폐가스 (NOx) 및 미량의 U 의 대기 확산 방지 대책 미개발로 현재 적용 보류 중이다.

1987년 부터 1990년 까지 이어진 핵연료 변환 및 재변환 공정 개선의 연구 결과에 의거 중수로 및 경수로용 분말 제조 공장의 공정이 최종 확립되어 현재 국내 발전소에 전량 공급되고 있다. 제 3 단계 연구의 마지막 해인 올해

는 앞으로 개량형 핵연료 수요를 준비키 위해 현 재변환 시설에서 개량형 핵연료 제조가 가능한지에 관한 사전 연구 형식의 조사 및 기초연구가 수행되었다.

이들 연구는 주로 고연소, 장주기 핵연료로서 알루미늄 도핑 UO_2 분말 및 소결체 제조와 구형 가돌리니아 제조 연구, UO_2 분말 조직 설계 사전 연구로서 상 해석 및 속도론, 끝으로 재변환 공정의 경제성 향상을 위한 불소 회수 재활용 기술들이 연구 되었다.

제 2 장 본 론

여 백

제 1 절 상변화 및 속도론에 관한 연구

(AUC → U02)

여 백

목 차

1. 서 론	1
2. AUC 환원반응에 관한 문헌고찰	3
가. AUC의 열분해 반응	3
나. UO_3 로부터 UO_2 까지의 환원 반응	9
다. 반응속도론 해석방법	
3. 이론적 배경	22
4. 실험방법	35
5. 결과 및 고찰	36
가. AUC 열분해 반응.....	63
나. UO_3 로부터 UO_2 까지의 환원 반응	67
6. 결 론	72
참고문헌	73

여 백

표 목 차

Table 1.1	Summary of the Previous Works on the AUC Thermal Decomposition.....	8
Table 1.2	Endothermic Energy for the Reaction $3\text{UO}_3(\text{H}_2\text{O})_{0.25} + \text{H}_2 \rightarrow \text{U}_3\text{O}_8 + \text{H}_2\text{O}$ in Different Atmosphere...	14
Table 1.3	Summary of the Previous Works on the Reduction Reaction of UO_3 to UO_2	17
Table 1.4	Commonly Used Mathematical Expressions of $f(\alpha)$ for Solid Reactions.....	25
Table 1.5	Activation Energy and Frequency Factors According to Degree of Conversion in the Thermal Decomposition Reaction of CaCO_3	34
Table 1.6	On-set and Maximum Peak Temperatures of AUC Thermal Decomposition According to Heating Rates and Atmospheres...	38
Table 1.7	Heat of Reaction and Residual Quqantity in a Decomposed AUC with Various Atmosphere.....	39
Table 1.8	On Set and Final Temperatures for Each Step of Reduction Reactions.....	43
Table 1.9	The Values of $\ln(d\alpha/dt)$ and T^{-1} for Conversion Degree(α) of Thermal Decomposition of AUC ($\text{AUC} \rightarrow \text{UO}_3$) According to Heating Rates.....	44

Table 1.10	The Values of $z(\alpha_i/\alpha_r)_{exp}$ for Each Step of Thermal Reduction from AUC to UO_2	47
Table 1.11	On Set and Maximum Peak Temperatures for Formation of $\alpha-UO_3$, $\alpha-U_3O_8$, According to Various Atmospheres.....	54
Table 1.12	On-set and Maximum Peak for Formation of $\alpha-UO_3$, U_3O_8 , and UO_2 According to H_2 Partial Pressures.....	57
Table 1.13	Heat of Phase Change According to Various Atmospheres	58
Table 1.14	The Values of $\ln (d\alpha/dt)$ and T^{-1} for the Conversion Degree (α) of the Reduction Reaction of $\alpha-UO_3$ to U_3O_8 According to Heating Rates.....	64
Table 1.15	The Values of $\ln (d\alpha/dt)$ and T^{-1} for the Conversion Degree (α) of the Reduction Reaction of U_3O_8 to UO_2 According to Heating Rates.....	68
Table 1.16	Analysis Results of Activation Energy, Frequency Factor and Reaction Mechanism for Each Reaction Step from AUC to UO_2	70

그림 목차

Fig. 1.1	Graphs for Obtaining Activation Energy and $z(\alpha_i/\alpha_r)_{\text{exp}}$ Value.....	23
Fig. 1.2	The Master Curves $z(\alpha_i/\alpha_{0.5})_{\text{th}}$ of Different Solid Reaction Mechanisms.....	27
Fig. 1.3	The Master Curves $z(\alpha_i/\alpha_{0.5})_{\text{th}}$ of Different Reaction Order Mechanisms.....	28
Fig. 1.4	The Master Curves $z(\alpha_i/\alpha_{0.5})_{\text{th}}$ of Different Solid Reaction Mechanisms and $z(\alpha_i/\alpha_r)_{\text{exp}}$ of the Thermal Decomposition Reaction of CaCO_3 in the Air Atmosphere.....	29
Fig. 1.5	The Master Curves $z(\alpha_i/\alpha_{0.1})_{\text{th}}$ of Different Reaction Order Mechanisms.....	30
Fig. 1.6	TG and DTA Curves for the Thermal Decomposition Reaction of CaCO_3 in the Air Atmosphere at Different Heating Rates	32
Fig. 1.7	Plots of $\ln(d\alpha/dt)$ vs. $1/T$ for of the Thermal Decomposition of CaCO in the Air Atmosphere.....	33
Fig. 1.8	DTA Curve of Thermal Decomposition of AUC in Different Atmospheres.....	37
Fig. 1.9	X-ray Diffraction Patterns of Various Intermediate....	40
Fig. 1.10	Plot of $\ln(d\alpha/dt)_i$ vs. $1/T_i$ for Each i of the Thermal Decomposition Reaction ($\text{AUC} \rightarrow \text{UO}_3$) in the N_2 Atmosphere	45

Fig. 1.11	The Master Curve $z(d\alpha/dt)_i$ of Different Solid Reaction Mechanism and $z(\alpha_i / \alpha_{0.1})$ of the Thermal Decomposition Reaction ($AUC \rightarrow UO_3$) in the N_2 Atmosphere.....	48
Fig. 1.12	TG and DTA Curve in 100 % Nitrogen Atmosphere.....	50
Fig. 1.13	TG and DTA Curve in 100 % CO_2 Atmosphere.....	51
Fig. 1.14	TG and DTA Curve in 100 % H_2 Atmosphere.....	53
Fig. 1.15	DTA Curves in Hydrogen Atmospheres of Different Concentration.....	55
Fig. 1.16	TG and DTA Curve in 5% Hydrogen Atmosphere.....	62
Fig. 1.17	Plot of $\ln (d\alpha/dt)_i$ vs. $1/T_i$ for Each α_i of the Reduction Reaction ($UO_3 \rightarrow U_3O_8$) OF AUC in the 100% Hydrogen Atmosphere.....	65
Fig. 1.18	The Master Curves $z(\alpha_i / \alpha_{0.5})_{th}$ of Different Solid Reaction Mechanism and $z(\alpha_i / \alpha_r)_{exp}$ of the Reduction Reduction ($UO_3 \rightarrow U_3O_8$) of AUC in the 100% Hydrogen Atmosphere.....	66
Fig. 1.19	Plot of $\ln (d\alpha/dt)_i$ vs. $1/T_i$ for Each α_i of the Reduction Reaction ($U_3O_8 \rightarrow UO_2$) OF AUC in the 100% Hydrogen Atmosphere.....	69
Fig. 1.20	The Master Curves $z(\alpha_i / \alpha_{0.5})_{th}$ of Different Solid Reaction Mechanism and $z(\alpha_i / \alpha_r)_{exp}$ of the Reduction Reduction ($U_3O_8 \rightarrow UO_2$) of AUC in the 100% Hydrogen Atmosphere.....	71

1. 서 론

AUC 공정은 UF_6 나 UN(uranyl nitrate) 용액으로 부터 원자력 발전소용 핵연료 분말인 UO_2 을 제조하는 습식 공정중의 하나로서 중간 물질인 AUC (ammonium uranyl carbonate) 를 제조한다.

AUC 분말은 상업용 공정의 경우 steam 과 수소 분위기의 유동층 반응기에서 UO_2 는 가공 형성제나 내부 윤활제를 첨가하지 않고 직접 압분되고 압분체는 수소 분위기에서 95 TD 이상의 소결밀도를 갖는 UO_2 소결체로 제조된다 [1].

분말 특성이 압분과 소결공정에 상당히 중요한 영향을 미친다는것은 이미 잘 알려져 있다 [2,3]. 그러므로 우수한 품질의 UO_2 소결체를 얻기 위해서는 UO_2 분말 특성은 잘 제어 되어야 한다.

UO_2 분말 품질 특성이 소결체에 미치는 영향외에도 생산라인에서 UO_2 분말 제조시 품질의 변화가 심하게 나타나는데 일반적으로 소결성 UO_2 분말의 품질규격으로 비표면적, O/U 비, 충전밀도 등이 고려되고 있으나 이중 비표면적은 UO_2 분말의 내부 미세구조 특성을 말해주는 대표적인 특성으로 AUC 가 UO_3 로 환원될때 200 °C 를 기준하면 비표면적이 100m² /g 이나 최종생성물인 UO_2 의 경우 5.5m² /g 이다 [4]. 이것은 AUC → UO_3 → U_3O_8 → UO_2 로 진행되는 과정에 비표면적 변화가 다양하게 일어나는데 이러한 현상은 AUC 가 UO_2 로 변화는 과정에 여러 중간체 형성으로 해석될수 있다. 또한 이러한 변화로 부터 Crystallite size 및 이들의 상호관계 그리고 이로인한 기공구조의 형성등 매우 복잡하게 연결되어 있다. 그러므로 이런 물리적 성질의 변화 과정은 동적으로 진행되어가기 때문에 공정 진행 과정을 정확히 파악하는 것은 특성 물질을 제어할수 있게 해준다. 그런데 이런 동적

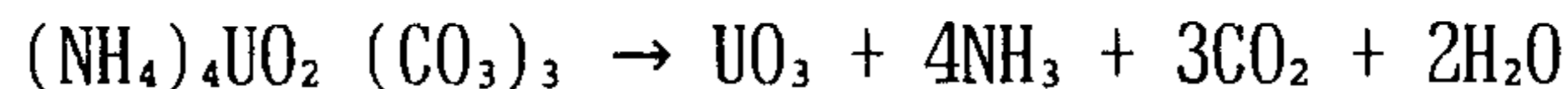
진행과정은 Solid-state reaction 연관되어 있기 때문에 물리적 특성 변화를 파악하기 전에 AUC 가 최종 생성물 UO_2 로 진행되는 과정중의 중간체를 정확히 파악하고 이들의 변화 속도를 규명해야 한다.

본 연구에서는 AUC 에서 UO_2 까지 진행되는 과정을 열분석기를 통해 면밀히 파악 정리 하였고 각 단계별로 반응 속도론이 제시 되었다.

2. AUC 의 환원 반응에 관한 문헌 고찰

가. AUC 열분해 반응

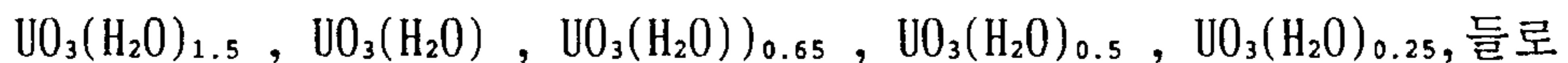
AUC 열분해 반응에 대한 초기의 보고는 Bachman and Seibold(1975) [5]에 의해 연구되었는데 그들은 X-ray 분말회절 data 와 함께 AUC 열분석 data 를 보고하면서 열분해 반응이



같이 단일단계로 일어난다고 하였으며 459K° 에서 반응이 개시되고 DTA 분석결과 분해열은 119 ± 3 cal/mole 이라고 보고하고있다.

Halldahl and Sorensen (1979) [6] 은 서로 다른 분위기 즉 공기, 헬륨, 수소 분위기에서 AUC 열분해하는 동안 생성되는 중간물질을 열분석 (TG, DTA) 방법, 그리고 X-ray 회절분석을 이용하여 확인하였다.

이때 모든 분위기에서 관측된 중간생성물은

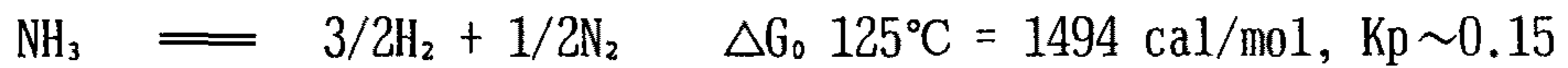


관측되었다. X-ray 회절분석결과 이들 물질은 모두 무정형(amorphous) 결정 구조임을 확인하였다.

또한 분위기에 따른 최종생성물은 Air와 He 경우 U_3O_8 이고, 수소분위기에서는 UO_2 임을 확인하였다.

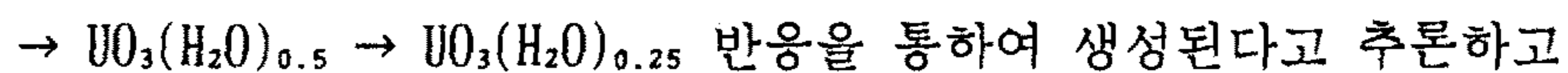
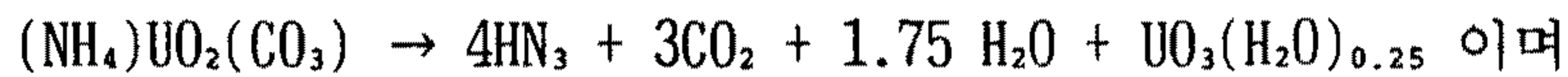
이들 AUC 열분해 반응이 분위기 Gas에 관계없이 거의 같은 온도(125°C)에서 시작되며 모두 흡열반응임을 보고 하고 있다. 이 흡열반응에 대한 반응열은 Helium 분위기에서 516 cal/g-u이고 수소분위기에서는 396 cal/g-u 으로 측정되었다. 두 분위기에서 반응열의 차이는 다음과 같은 반응차이 때문이라

고 보고 하였다.



이때 AUC로부터 방출된 Ammonia는 Nitrogen이나 Hydrogen과 평형에 도달하려고 한다. 그러나 수소분위기에서 수소의 Partial pressure가 거의 1기압이므로 위 반응은 왼쪽으로 반응하게 될 것이다. 그리고 Ammonia 반응은 일어나지 않는다. 그러므로 Helium 분위기에서 반응은 Ammonia가 분해되면서 흡열반응의 정도가 더 크고 수소 분위기에서는 Ammonia분해반응은 무시할 수 있다고 보고하고 있다. 때문에 수소 분위기와 Helium 분위기에서 반응열의 차이는 암모니아의 분해반응으로 해석 하였다.

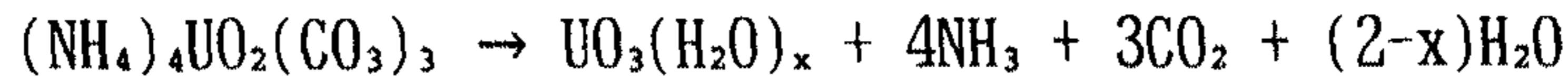
또 이들은 수소 분위기 하에서 QIA (Quasi-isothermal analysis) 분석을 통하여 분석의 최종반응은



이때의 수화물은 X-ray 회절분석을 통해서 모두 무정형(amorphous) 이라고 보고하였다.

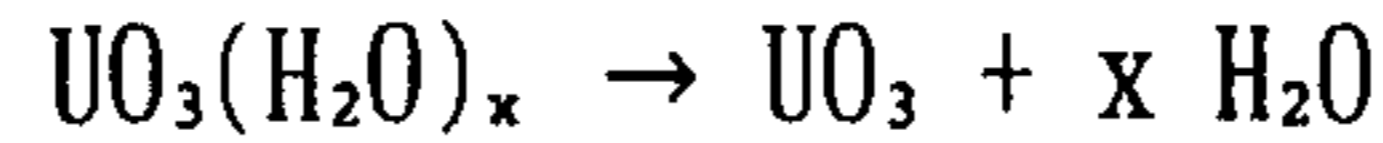
Halldahal and Sorensen (1980)[7]은 상업용 공정의 특징인 AUC 입자의 급격가열과 수증기를 유동매체로 할 수 있는 장치에서 AUC 열분석 실험을 행하였다. 이들은 실험 data로부터 AUC의 열분해와 환원되는 반응속도를 논하였다. 이들은 AUC의 반응을 단계별로 나누어 설명하였는데 첫단계 반

응은

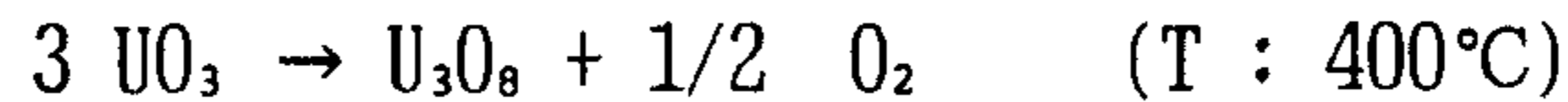


여기서 x 는 maximum = 2이다.

그후 단계별로 다음과 같은 dehydration이 이루어져 UO_3 를 형성한다.



그리고 U_3O_8 이 생성될수 있는 충분한 온도에 도달하면 다음과 같은 반응이 일어난다.



최종 분위기가 환원분위기면 최종반응은 다음과 같이 일어난다.



Halldahl and Nygren (1984)[8]은 AUC가 UO_2 로 환원될 때 많은 중간상이 존재하는데 이 상들 가운데 하나가 무정형(amorphus)임을 확인하였고 DSC와 electron diffraction연구를 통하여 실온에서 시간에 따라 부분적으로 결정화가 일어남을 알수 있었다. 또한 무결정상의 결정화는 DSC 실험에서 확인하였다. 그리고 이들은 시간에 따라 혹은 여러가지 열처리 후에 X-ray나 Electron diffraction patterns으로 확인하였다.

이들은 N_2 분위기 $302^\circ C$ 에서 AUC 입자를 열분해하여 얻은 UO_3 를 대기에 노출시켰을 때 수분을 흡수하는 무정형 물질이 되고 이 물질의 분석결과 6가 우라늄 산화물이며 적절한 Carbonate 형태로서 carbon을 함유하고 있음을 보여주고 있다. 이 물질은 N_2 분위기에서 $425^\circ C$ 까지 가열하면 수분은

계속하여 감소한다. 그리고 결정화가 일어나면 α - UO_3 을 생성하게 된다. 더욱더 가열하면 $552^\circ\text{C} \sim 702^\circ\text{C}$ 사이의 온도에서 U_3O_8 으로 환원되어진다.

Halldal (1984)[9]은 AUC로부터 UO_2 까지 환원 반응에 대한 연구를 전자 현미경을 이용하여 수행하였다. 이들은 회절형태와 격자상(lattice image)을 확인한 결과 첫번째, 중간체로 형성됨을 확인하였고 실험조건에 따라 수많은 중간체를 확인하였다.

Halldahl과 Nygren(1985)[10]은 AUC가 분해될때 CO_2 , NH_3 그리고 H_2O 가 방출되면서 amorphous UO_3 가 생성되는데, 이 UO_3 외에 carbon과 nitrogen 그리고 H_2O 를 포함하고 있음을 밝혔다. 이 화합물의 양은 반응하는 동안 사용된 분위기(H_2 , O_2 , CO_2 , 그리고 N_2)에 따라 그리고 Annealing 시간이나 온도에 따라 변화한다고 보고하였다. 이들은 무정형 UO_3 에 흡수된 수분을 계산 하였는데 Vlasov et al.[11]에 의해 무정형 UO_3 는 300°C 에서 $28 \times 10^{-6} \text{g mol/m}^2$ 인 수분을 흡수한다는 것을 근거로 측정된 비표면적에 대한 수분흡수는 $0.025 \text{g-H}_2\text{O/g-UO}_3$ 에 해당함을 밝혔고, 또 Vlasov 등이 상온에서 150°C 까지 H_2 , N_2 , NH_3 , 그리고 CO_2 가 흡착됨을 밝혔는데, 이를 근거로 비표면적당 잔유물의 흡수를 계산하였다.

H_2 분위기에서 분해 온도는 가장 낮고 그리고 잔유물은 최소이다.

H_2 흡착은 무시할 수 있기때문에 순수한 UO_3 의 무게와 실험을 통한 sample의 무게 차이는 Carbon이나 Nitrogen 그리고 H_2O 의 잔유물이라고 하였다. 또 이들은 Carbon과 Nitrogen은 Carbonate나 Ammonium으로 부터 생성되며 amorphous UO_3 는 300°C 에서 수분을 약 1%(wt)를 함유한다고 추정하였다.

또 이들은 사용된 gas에 따라 비표면적이 변화하며 비표면적과 잔유물양 사이의 상호관계를 밝혔다. 즉 수소분위기에 노출된 amorphous UO_3 의 비표면적이 가장 크고 잔유물은 가장 적고 반대로 CO_2 분위기에서 가장 적은 비표면적을 갖고 잔유물의 양은 가장 크다. 이들은 이유를 다음과 같이 설명하고 있다.

비표면적 측정은 BET를 사용하며, 이것은 낮은 온도에서 질소의 흡착을 기본으로 하고 있으므로, 물질의 표면에 흡착할 수 있는 자리를 잔유물의 화학종이 먼저 점유한다면 잔유물이 없는 sample보다는 잔유물이 존재하는 sample의 비표면적은 적게 될 것이다.

이들은 결론적으로 무정형 UO_3 물질에 의해 흡착된 Carbon이나 Nitrogen의 양은 사용되는 분위기 gas와 Annealing 시간과 온도에 따라 변화하는 것을 보고하였다.

Halldahl 와 Nygren (1986) [12]은 AUC 열분해 연구를 H_2 , $H_2+10\%(Vol)CO_2$, N_2 , Ar, CO_2 , 그리고 O_2 분위기에서 실시하였다. $190\text{ }^\circ\text{C}$ 부근에서 AUC 분해는 무정형상을 형성하므로써 CO_2 와 NH_3 그리고 H_2O 가 방출된다. 이 무정형상은 AUC가 열분해 중이나 대기중에 노출시킬때 수분을 흡수한다. Amorphous phase는 UO_3 , H_2O 그리고 약간의 Carbon과 nitrogen을 포함하고 있다. 이들 원소들은 약간의 수분과 함께 더욱 가열하면($300\text{ }^\circ\text{C}$ 이상) 제거된다. N_2 , Ar 그리고 CO_2 분위기에서 Amorphous phase는 U_3O_8 으로 decomposition 되기 전에 $\alpha-UO_3$ 로 결정화된다. 이런 분해를 위한 온도는 사용된 분위기에 따라 변화한다. O_2 분위기에서 Amorphous phase는 더 높은 온도 ($500\text{ }^\circ\text{C}$)에서도 유지된다는 것을 보고하였다. 이와같이 앞에서 살펴보았던 것을 표1.1에 요약하였다.

Table 1.1 Summary of the Previous Works on the AUC Thermal Decomposition

Investigator	method	Remarks
Bachmann and Scibold (1975)	TG, DTA, X-ray	single step reaction $(\text{NH}_4)_4\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3 \rightarrow \text{UO}_3 + 4\text{NH}_3 + 3\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
Halldahl and Sorensen (1979)	TG, X-ray QIA method	Air, He, H ₂ atmosphere intermediate UO ₃ (H ₂ O), amorphous
Halldahl and Sorensen (1980)	simulation of industrial reactor	three dimensional spherically symmetric diffusion control E=79.5 ± 6.9 KJ/mole
Halldahl (1984)	in-situ reaction in SEM	to conform amorphous UO ₃
Halldahl and Nygren (1986)	TG, DTA	Decomposition begins at 120 °C regardless of atmosphere ΔH differs with atmosphere
Ge and Kang (1987)	DCS, non-isotherm, ceramograph	N ₂ atmosphere nucleation and growth mechanism E=105.5 KJ/mole

나. UO_3 환원반응

1960년 이전에는 UO_3 로부터 UO_2 로의 환원 반응에 대한 mechanism은 확실하게 정립되지 않았다. 그리고 U_3O_8 까지 열분해에 대해 가정했던 Tenford등을 제외하고는 환원을 연속적인 한단계 반응으로 생각하였다. Orrich와 Kuhlman은 UO_3 가 1단계의 1차반응에 의해 UO_2 로 환원된다고 보고하였고, DeHollander는 환원반응을 0차 반응속도식에 적용시켰다. Moore와 Maness는 Large spherical UO_3 입자의 환원반응에 대한 실험 data를 설명하기 위해 phase boundary kinetics를 적용시켰다.

Demarco and mended (1960) [13]은 표면적이 크고 ($26 \text{ m}^2/\text{g}$), X-ray에 의해 무정형으로 밝혀진 UO_3 의 수소환원 반응을 온도가 $300 \sim 400^\circ\text{C}$ 범위에서, 수소분압이 $1/4 \sim 1$ 기압 정도로 연구하였다. 이들은 환원반응이 2단계의 연속반응으로 구성되어 있음을 보고하였는데, 즉 $UO_3 + H_2 \rightarrow UO_{2.56}$ 과 $UO_{2.56} + H_2 \rightarrow UO_2$ 반응으로 설명하였다. 또 이들은 속도제어단계는 생성된 산화물 (UO_3 와 $UO_{2.56}$)의 표면에 수소흡착에 의해 주로 지배됨을 보고하였다. 이 2단계의 연속반응에 대한 UO_3 와 $UO_{2.56}$ 의 환원반응의 활성화 에너지는 각각 27 Kcal/mol 그리고 39 Kcal/mol 로 계산하였다.

Notz and Mendel (1960) [14] 은 γ - UO_3 에서 UO_2 까지의 수소에 의한 환원 반응을 수소분압이 $1/4 \sim 1 \text{ atm}$ 내에서, 온도범위가 $450 \sim 550^\circ\text{C}$ 사이에서 Kinetics를 측정하였고, Quenching된 sample를 X-ray 실험을 통해 연구하였다. 이들은 data를 연속된 3단계 반응으로 설명하였는데, 그 반응은 $UO_3 \rightarrow U_3O_8^+$, $U_3O_8^+ \rightarrow U_3O_8^-$, $U_3O_8^- \rightarrow UO_2$ 이다. 첫단계와 세번째 단계에서 두개의 Solid 상이 존재하는데, 두번째 단계는 U_3O_8 구조의 상한과 하한 사이에 균일 전이를 포함하고 있다고 가정하였다. 이들은 또 반응속도는 표면적에 직접 비례하고,

반응의 첫 단계와 세번째 단계에서 구해진 속도는 온도와 수소 분압이 함수로 표현된다고 보고하였다.

$$\text{즉, 속도(단위표면적 당)} = K P^n \exp(-E/RT)$$

이때 수소분압이 지수 n 에 의존 하는데 이때 n 은 대략 0.8정도이며 활성화 에너지는 $UO_3 \rightarrow U_3O_8$ 반응에서는 $25.2 \pm 2.0 \text{ kcal/mol}$ 이고 $U_3O_8 \rightarrow UO_2$ 반응에서는 $30.6 \pm 1.8 \text{ kcal/mol}$ 로 보고하였다.

Sheila 등 (1961) [15]은 표면적이 $1.2 \text{ m}^2/\text{g}$ 이하인 UO_3 의 수소환원반응을 조사 하였다. UO_3 가 환원 반응하는 동안 표면적의 증가와 pore volume의 증가가 일어나며, 중간화합물 (화합물 $UO_{2.6}$) 에서 $UO_{2.7}$ 을 형성한다고 보고 하였다. 이들은 또한 환원의 초기속도는 UO_3 의 표면적에 직접 비례하고, (수소 분압) $^{0.78}$ 에 비례한다고 보고하였다. 구해진 rate curve의 모형은 UO_3 의 특성에 의존하고 반응에 대한 활성화 에너지는 $25 \sim 32 \text{ kcal/mol}$ 사이에서 변화한다고 보고 하였다. 관측된 반응속도의 율속단계는 solid 표면에서 수소의 화학 흡착으로 잘 설명하고 있으며, trioxide에 hydration이나 sulphate ions를 가하면 trioxide의 표면적을 크게 증가시킨다고 보고하였다.

Heiskala(1965) [16]은 UO_3 와 순수수소사이의 반응을 온도범위 $575 \sim 750^\circ\text{C}$ 사이에서 연구되었다. 환원 속도가 최대에 도달한 유도 기간이 지난후, 환원된 UO_2 층의 두께에 관계없이 일정한 반응 속도로 진행되는 반응을 측정하였다. 환원에 있어서 율속단계는 $UO_3 - UO_2$ 경계에서 반응이다. 750°C 이하에서 부분적으로 환원되어진 complex의 powder pattern를 현미경과 X-ray 실험으로 UO_3-UO_2 사이의 중간단계의 산화물이 존재하는 것을 보여주는데 실패했다. 환원을 위한 활성화 에너지는 $33.3 \pm 0.3 \text{ kcal/mol}$ 임을 실험적으로 측정 하였다. 절대 반응속도 이론은 (H_2O-UO_2) 착물의 일부분에 고정적으로 흡착된

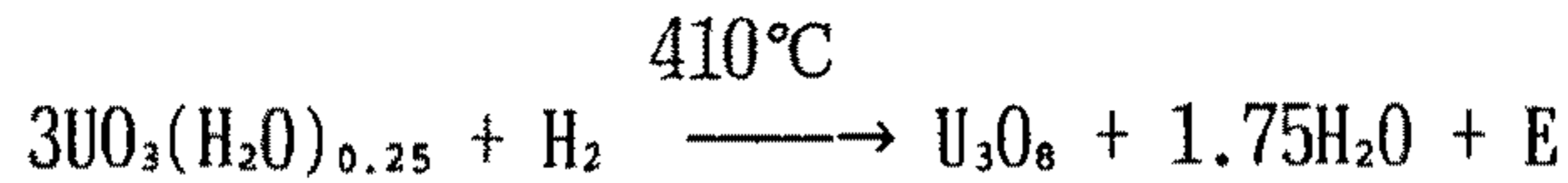
H₂O층을 가정한 환원반응을 분석하기 위한 식을 개발하기 위해 사용하였다. 이 model로 계산한 속도상수는 같은 조건으로 실험치와 비교할 때 값은 잘 일치하였다.

Berggren and Brown (1968) [17]은 다양한 양의 CeO₂와 PuO₂와의 혼합된 U₃O₈과 UO₃ 분말에 대한 환원 반응속도론을 연구하기 위해 DTA, X-ray, TG로 실험하였다. W/Re Thermocouples를 사용하여 환원 분위기에서 DTA 장치를 사용하였다. DTA curve로부터 kinetic parameter 계산을 위한 간단한 방법을 조사하고 응용하였다. UO₃와 U₃O₈ 환원에 대한 활성화에너지는 실험오차 ($\pm 15\%$) 내에서 첨가한 산화물에 의해 영향이 없다. X-ray diffraction은 중간 물질과 최종 물질의 확인을 하기 위해 사용하였다. TG와 비교하여 만족한 결과를 얻었다.

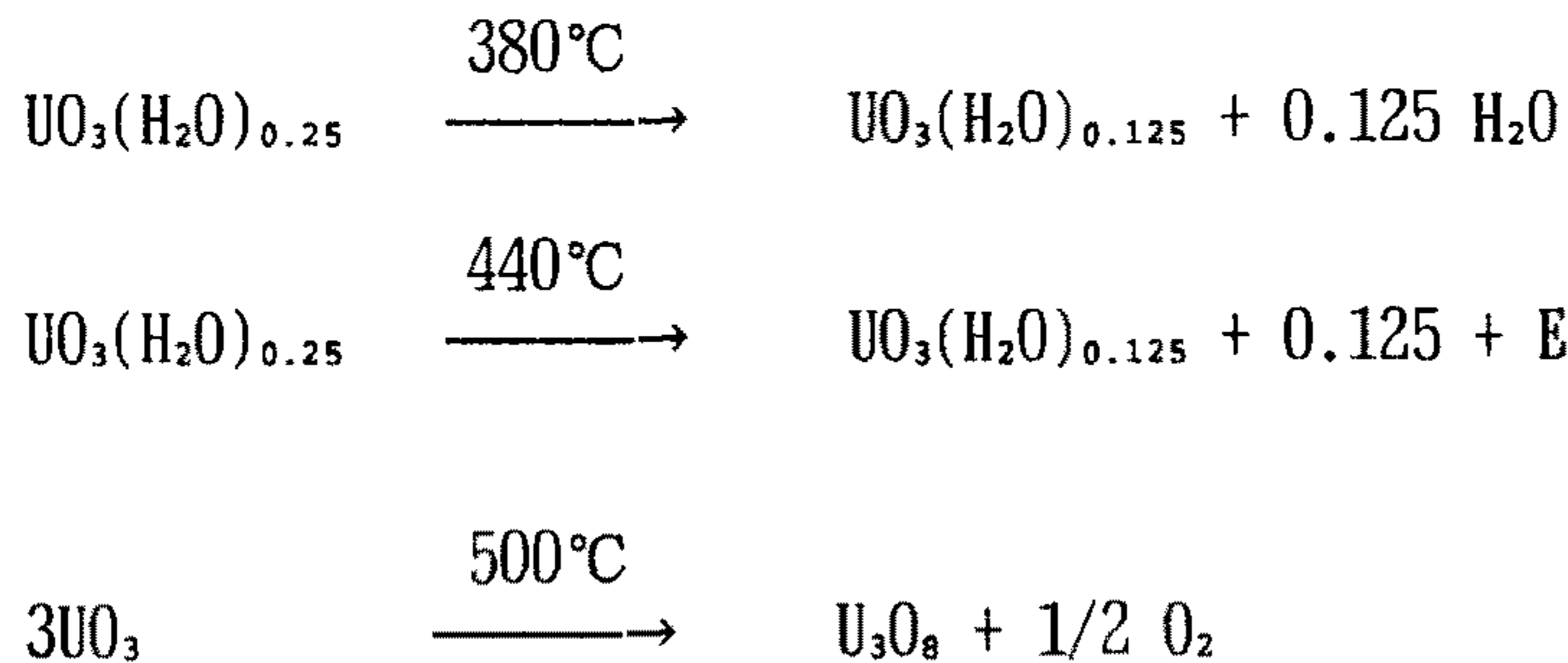
Le page 와 Fane(1974) [18]은 ADU를 calcination으로부터 얻어진 UO₃나 U₃O₈의 수소환원 속도론을 대기압하에서 수소농도에 따라 500 ~ 650°C 사이에서 TGA로 연구하였다. ADU의 calcination은 600°C 이하에서 UO₃를 생성시키고, 600°C 이상에서 U₃O₈으로 반응한다. 또 U₃O₈에서 UO₂로 반응단계를 나눈다. 변화되지 않은 solid에 대한 반응차수는, UO₃에서 U₃O₈ 단계에서는 0차이고, U₃O₈에서 UO₂단계는 수소농도와 온도에 의존하여 0.65에서부터 0까지 넓다. 이들 두반응의 수소농도에 관한 반응차수는 0.9이다. 활성화에너지는 UO₃에서 U₃O₈반응에 대해 44.0 kJ/mol 이고 U₃O₈에서 UO₂ 반응에 대해서는 88.5 kJ/mol이다

Halldahl 과 Sorensen (1979) [6]은 AUC 중간물질을 분해시키며 측정된 TG curve로부터 수소분위기에서 U₃O₈은 양론적 UO₃를 통하지 않고 UO₃ (H₂O)_{0.25}로부터 직접 형성된다. 이 결론은 QIA 분석에 의해서 확인되었다. DTA 분석은 이 반응이 발열반응이고 410°C에서 출발함을 보여 주고 있다. 이때 반응식

은 다음과 같이 쓸 수 있다.



E는 25 cal/g-U으로 측정되어 졌다. X-ray diffraction analysis로부터 U_3O_8 의 형성은 380 °C에서 $\text{UO}_3(\text{H}_2\text{O})_{0.25}$ 로 decomposition되므로써 시작된다. 온도가 440°C 부근에 도달할 때 Anhydrous UO_3 가 형성되기 시작한다. 또한 U_3O_8 은 500°C 부근에서 형성되기 시작한다. 반응은 다음과 같이 연속적으로 쓸 수 있다.

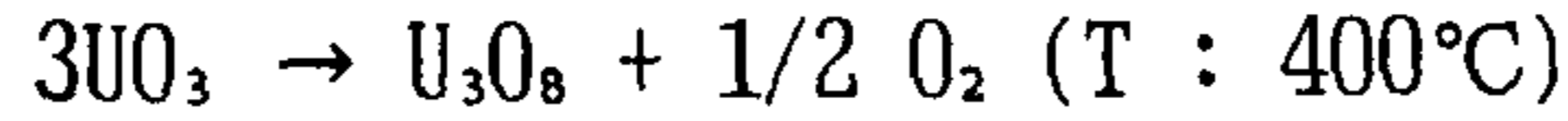


E는 5.3 cal/g-U으로 측정되어 졌다. 위의 제시된 반응 들은 주로 흡열 반응 이다. 위의 식에서 방출되는 에너지 차이는 분위기 gas에 따라 다르다. U_3O_8 은 약 560°C에서 형성되기 시작한다. 이들은 또한 U_3O_8 으로부터 수소분위기 에서 반응의 최종 생성물은 UO_2 이다. TG와 DTA분석으로 해석이 잘되며 중간 물질로써 U_4O_9 이 존재한다. 반응열 E에 대한 19 cal/mol로 측정되어 졌다. 이들은 또한 UO_3 가 U_3O_8 을 거쳐 UO_2 로 2단계 반응을 한다고 보고하였다.

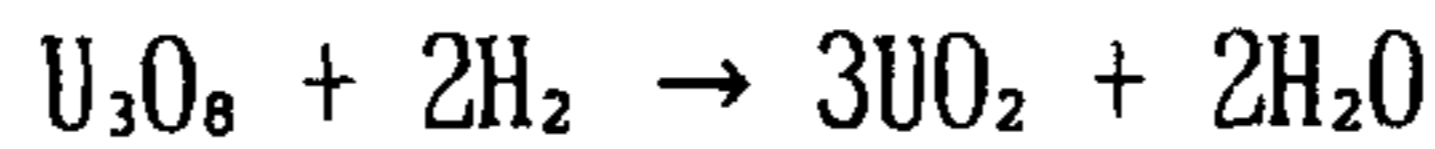
Halldahal 과 Sorensen (1980) [7]은 AUC로부터 열분해시켜 $\text{UO}_3(\text{H}_2\text{O})_x$ 를 만들고 이물질을 dehydration 시켜 UO_3 를 만들며, 그 반응식은 다음과 같다고 보고한 바 있다.



그리고 U_3O_8 이 형성될 수 있는 충분한 온도에 도달하면 다음과 같은 반응이 일어난다.



최종적으로 분위기가 충분한 환원분위기로 되면 최종반응이 일어난다고 보고하였다.



Halldahal 과 Nygren (1986) [12]은 AUC 물질을 $300^\circ C$ 로 가열시킨 후 생성된 분위기 gas에 관계없이 완전한 무정형임을 보고하였다. 그러나 그 후 열을 가하는 동안 반응경로는 대체로 사용되는 분위기에 따라 변화한다. 수소의 경우, 수소의 환원능력 때문에 무정형상이 결정화가 일어나기 전에 U_3O_8 으로 환원이 일어난다. U_3O_8 은 $400 \sim 450^\circ C$ 의 온도 범위에서 형성되며 UO_2 는 $450 \sim 500^\circ C$ 사이에서 일어난다.

표 2에서 보여주는 것처럼, $300^\circ C$ 로 가열하는 동안 사용된 산소의 분압에 따라 변화한다. $300^\circ C$ 로 1차 가열시키면 산소분압이 증가하므로써 발열 에너지가 증가하는 것을 다음과 같이 설명할 수 있다. 앞부분이 순수한 수소 분위기에서 수행될 때 낮은 온도에서도 약간의 환원 반응이 일어난다. 이것은 U_3O_8 으로 주요반응단계가 시작될 때는 이미 Uranium의 일부분이 환원되었음을 의미한다. 사용된 산소분압이 높으면 높을수록, 낮은 온도에서 우라늄환원은 적게 된다. 따라서 주 환원 단계에서 더 많은 물질이 환원되게 된다. 그러므로 전자의 경우보다 후자의 경우에 반응에 대한 $-\Delta H$ 값이 더욱 크다고 생각된다. 이런 현상은 실험과 일치하였다. 이러한 환원과정은 수소의 경우, H_2O 를 형성하기 때문에 발열반응이며, N_2 , Ar , CO_2 그리고 O_2 의 경우는 환원

Table 1.2 Endothermic Energy for the Reaction
 $3\text{UO}_3(\text{H}_2\text{O})_{0.25} + \text{H}_2 \rightarrow \text{U}_3\text{O}_8 + \text{H}_2\text{O}$ in Different Atmosphere

Atmosphere at 25-300°C	Heat treatment according to route(i) (ii) and (iii) described above	Atmosphere at 25-450°C	$-\Delta H$ (J/g U)
H ₂	(i)	H ₂	104.5
H ₂ + 10% CO ₂	(i)	H ₂	128.3
H ₂	(ii)	H ₂	132.5
CO ₂	(iii)	H ₂	132.1
O ₂	(iii)	H ₂	142.5

과정의 흡열반응이다. N_2 , Ar 그리고 CO_2 분위기에서 Amorphous phase은 모든 잔유 Carbon이나 Nitrogen이 없어지고, 잔유수분양이 UO_3 mol당 0.08~0.10 mol보다 적은 값으로 줄어들 때까지 $\alpha-UO_3$ 로 결정화가 일어나지 않는다. 무게변화가 반응이 진행되는 동안 관측되지 않을때, 결정화된 $\alpha-UO_3$ 는 약간의 흡착수나 적은 양의 Uranium hydroxide가 포함되어 있다. 그러나 X-ray나 electron diffraction 연구에서 어떤 compound를 확인하는데 실패하였다. 이와같은 경우 360~480°C 온도범위에서 관측된 DTA peak는 결정화 과정과 관련된 것 같다. 산소분위기에서 DTA peak는 (온도범위가 330 ~ 400 °C일때) 결정화 과정의 결과로 볼 수 없다. 산소분위기에서 무정형상은 대체로 높은 온도로 유지되며 다른 분위기에서보다 더 많은 물과 결합할 수 있다는 것이 특징이다.

산소분위기에서 330~440°C 온도범위에서 나타난 DTA peak는 흡착된 물과 약간의 무결정의 수화된 Urania을 형성하는 무정형 물질 사이의 화학반응으로부터 생기게 된다. 또 다른 가능성은 이 peak가 질소와 수분에 대해 약간 잔유하고 있는 암모니아의 산화와 관련되어 있다고 볼 수 있다. 그래서 이 수분의 일부분은 무정형 물질과 흡착한다. 이와같은 암모니아 산화과정은 필요한 온도범위와 산소 분위기에서 일어남을 알 수 있다.[11]

그리고 이들은 산소분위기에서 무정형상과 결정성 U_3O_8 사이에서 $UO_{2.9}$ 중간생성물이 생성됨을 확인하였다. 또 H_2 , Ar, CO_2 , N_2 그리고 O_2 분위기에서 각각 400, 465, 525, 550 그리고 580 °C 일때 U_3O_8 은 형성되기 시작한다고 보고하였다.

Ge Qingren and Kang Shifang (1987) [19] 은 질소분위기에서 AUC의 열분해 속도론을 non-isothermal method로 측정하였다. DSC curve는 non-linear

fitting method로 computer를 이용하여 해석하였다. 그 결과 particle size는 열분해속도의 외적인 영향을 미치지 않고, 90% 이내의 conversion에서 반응속도는 Avrami-Erofeev 식에 의해 지배됨을 보여주고 있다. 이때 활성화 에너지는 105.5 kJ/mol과 pre-exponent는 $2.17 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$ 임을 보고하였다. 이와같이 UO_3 로부터 UO_2 까지 환원반응에 대해 조사한 것을 다음과 같이 요약하였다. (표 3.1~3.5)

Table 1.3 Summary of the Previous Works on the Reduction Reduction of UO₃ to UO₂

Investigator	Sample	Apparatus	Atmosphere	Temperature	Remark
Demarco et al (1960)	Amorphous-UO ₃ (비표면적: 26 m ² /g) (UO ₄ ·2H ₂ O)	Thermo- balance	He H ₂ (1/4 ~ 1 atm)	300 ~ 400 ° C	2 단계 반응 - UO ₃ +H ₂ → UO _{2.56} Ea=27 Kcal/mol - UO _{2.56} +H ₂ → UO ₂ Ea=39 Kcal/mol 환원 반응속도 생성물 표면에 수소 흡착 정도
NOTZ-Mendel (1960)	γ-UO ₃ (비표면적: 3 m ² /g) (UNH)	Thermo- balance	H ₂ (1/4 ~ 1 atm)	450 ~ 550 ° C	3 단계 반응 UO ₃ → U ₃ O ₈] : Ea=25.2Kcal/mol U ₃ O ₈ → U ₃ O ₈] U ₃ O ₈ → UO ₂ : Ez=30.6 Kcal/mol 환원 반응속도 표면적 반응속도 = K P ⁿ exp(-E/RT) n=0.8
Sheila-Morrow (1961)	γ-UO ₃ (비표면적: 1.2 m ² /g) (UNH)	Thermo- balance	H ₂	-	- 초기 반응속도 UO ₃ 표면적과 수소 분압 (수소분압) ^{0.78} - 속도 제어단계 = solid 표면에 수소 chemisorption 에 의해

(to be continued)

Investigator	Sample	Apparatus	Atmosphere	Temperature	Remark
Dell-Wheeler (1962)	γ -UO ₃ (UNH)	Thermo- balance	H ₂	200 ~ 700° C	2 단계 반응 γ -UO ₃ +H ₂ (g) → UO ₂ (s)+H ₂ O(g) UO ₂ (s)+4HF(g) → UF ₄ (s)+2H ₂ O
Heiskala (1965)	γ -UO ₃ (UNH)	- Thermo- balance - 현미경 - X-ray	H ₂	575 ~ 750° C	- 환원반응의 율속 단계 : UO ₃ -UO ₂ 경계면에서의 반응 - E _a = 33.3± 0.3 Kcal/mol
Berggren-Brown (1968)	UO ₃ U ₃ O ₈ CeO ₂ } 첨가물 PuO ₂ }	- DTA - TG - X-ray	H ₂	1550° C 이하	- UO ₃ 와 U ₃ O ₈ 의 환원 반응의 E _a 는 첨가된 산화물과 무관 - UO _{2.9} → UO ₂ : E _a = 25 Kcal/mol
Le page-Fane (1974)	β -UO ₃ (ADU, 600° C)	- TG	H ₂	500 ~ 650° C	2 단계 반응 - UO ₃ → U ₃ O ₈ : E _a = 10.5 Kcal/mol - U ₃ O ₈ → UO ₂ : E _a = 21.12 Kcal/mol

(to be continued)

Investigator	Sample	Apparatus	Atmosphere	Temperature	Remark
Halldahl- sorensen (1979)	ammonium uranyl carbonate (AUC) UO ₃ (H ₂ O) _{0.25} (amorphous)	- TG - X-ray	H ₂ He	-	(H ₂ 분위기) - 3UO ₃ (H ₂ O) _{0.25} + H ₂ $\xrightarrow{410^\circ \text{C}}$ U ₃ O ₈ + 1.75H ₂ O + E (E = 25 cal/g-U) - 수소 분위기에서는 UO ₃ 를 생성 많음 (He 분위기) - UO ₃ (H ₂ O) _{0.25} $\xrightarrow{380^\circ \text{C}}$ UO ₃ (H ₂ O) _{0.125} + 0.125H ₂ O - UO ₃ (H ₂ O) _{0.125} $\xrightarrow{440^\circ \text{C}}$ UO ₃ + 0.125H ₂ O + E (E = 5.3 cal/g-U) - 3UO ₃ $\xrightarrow{500^\circ \text{C}}$ U ₃ O ₈ + ½ O ₂ - 수소 분위기 (460° C) 에서 UO ₂ 생성 (중간물질 U409) E = 19 cal/mol

(to be continued)

Investigator	Sample	Apparatus	Atmosphere	Temperature	Remark								
Halldahl-Nygren (1984)	Ammonium uranyl carbonate (AUC)	- TG - DSC - X-ray - E.M.	N2 H2	-	<p>302° C - AUC → A-UO3 (N2)</p> <p>452° C - A-UO3 → -UO3 (N2)</p> <p>552-702° C - -UO3 → U3O8 (N2)</p>								
Halldahl-Nygren (1985)	Ammonium uranyl carbonate (AUC)	- TG - DTA - BET	H2 N2 CO2 O2	-	<p>- AUC 열분해 (120° C) 시작 후 CO2, NH3, H2O 방출. A-U3O8 형성</p> <p>- A-UO3 내 잔유물 - C, N2, H2O 존재</p> <p>- A-UO3 비표면적 (3000° C, 30min)</p> <table border="1" data-bbox="2041 1354 2522 1690"> <thead> <tr> <th>분위기</th> <th>비표면적 (m² /g-AUC)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>CO2</td> <td>46.0</td> </tr> <tr> <td>O2</td> <td>49.9</td> </tr> <tr> <td>H2</td> <td>51.2</td> </tr> </tbody> </table>	분위기	비표면적 (m ² /g-AUC)	CO2	46.0	O2	49.9	H2	51.2
분위기	비표면적 (m ² /g-AUC)												
CO2	46.0												
O2	49.9												
H2	51.2												

(to be continued)

Investigator	Sample	Apparatus	Atmosphere	Temperature	Remark
Halldahl-Nygren (1985)	Ammonium uranyl carbonate (AUC)	- TG - DTA - X-ray - electron microscope (E.M.)	H2 H2+10% CO2 N2 Ar CO2 O2	-	- 190° C 부근 AUC 열분해 : CO2, NH3, H2O 방출 - Amorphous-UO3 는 300° C 에서 carbon 과 nitrogen 과 H2O 제거 - N2, Ar, CO2 분위기에서 A-UO3 은 -UO3 를 거쳐 U3O8 으로 된다. - O2 분위기에서 A-UO3 는 580° C 까지 유지된다. - H2 나 H2+10%CO2분위기에서 400~ 450° C 의 온도에서 U3O8 생성 UO2 는 450° C~500° C 에서 생성
Ge-Kang (1987)	Ammonium uranyl Carbonate (AUC)	- DSC	N2	-	- 90% conversion 이내에서 nucleation-growth mechanis (Avrami-Erofeev) Ea = 25.18 Kcal/mol A = 2.17 x 10 S

3. 이론적 배경

본 연구에서 사용된 속도론 해석방법은 본 연구실에서 새롭게 제시하였는데, 이 새로운 방법론을 살펴보면 다음과 같다.

Solid state process의 반응속도는 다음과 같이 잘 알려진 일반속도 법칙에 의해 기술될 수 있다.

$$d\alpha/dt = K f(\alpha) \quad (3.1)$$

여기서 α 는 degree of conversion, K 는 속도상수, $f(\alpha)$ 는 열분해 mechanism에 의존하는 함수이다. 속도상수(K)는 Arrhenius 식에 따라 절대온도(T)에 의존한다.

$$K = A \exp(-E/RT) \quad (3.2)$$

여기서 A, E 그리고 R 은 각각 pre-exponent factor activation energy 그리고 gas constant 이다. 식 (3.1)과 (3.2)로부터 다음과 같은 식을 얻을 수 있다.

$$d\alpha/dt = A \exp(-E/RT), f(\alpha) \quad (3.3)$$

그리고 식 (3.3)을 logarithm 취하면 다음과 같은 식을 얻을 수 있다.

$$\ln(d\alpha/dt) = \ln A f(\alpha) - (E/R) (1/T) \quad (3.4)$$

여러 가열 속도로 부터 얻어진 non-Isothermal TG curves 의 임의의 degree of conversion (α) 에 대해 $(d\alpha/dt)$ 와 T 값들이 얻어질 수 있다.

$\ln(d\alpha/dt)$ vs. $1/T$ 의 plot는 그림 1.1과 같이 straight line 으로 주어진다.

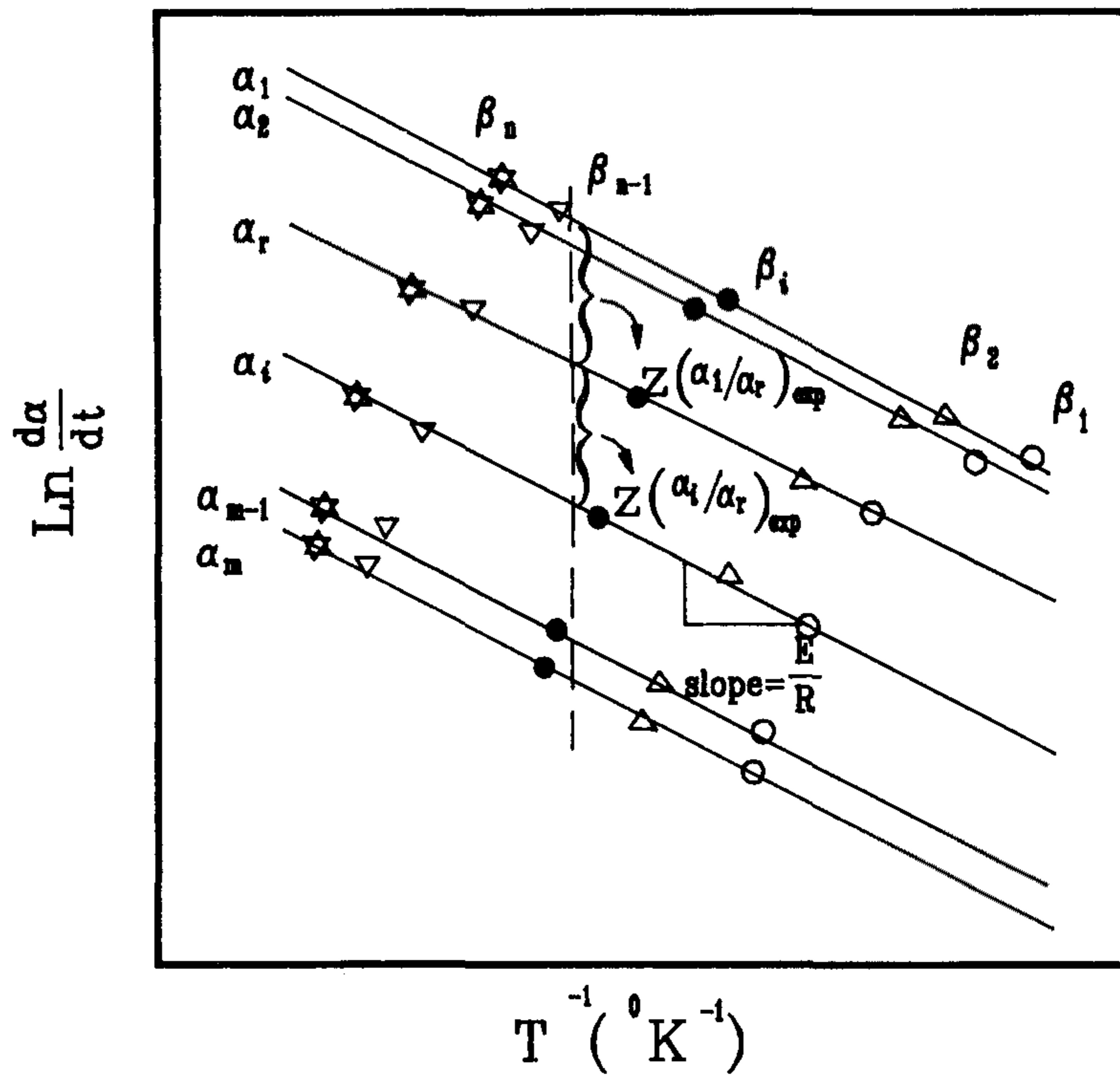


Fig. 1.1 Graphs for Obtaining Activation Energy and $z(\alpha_i/\alpha_r)_{\text{exp}}$ Value

그림1.1로부터 E 값은 line의 slop로 부터 직접 결정될 수 있고 역시 $\ln A + \ln f(\alpha)$ 값은 line 과 Y 축과 만나는 절편으로 부터 얻을 수 있다.

한편 함수 $f(\alpha)$ 는 일반적으로 다음과 같은 form 을 갖는다 [20].

$$f(\alpha) = (1-\alpha)^n \alpha^m [-\ln(1-\alpha)]^p \quad (3.5)$$

여기서 m, n 그리고 p 는 상수이다.

각 Mechanism 들에 대한 함수 $f(\alpha)$ 는 표1.4 에 나타내었다. 다시 식 (4) 로 부터 여러 가열 속도에 대한 임의의 Iso-conversion (α) line 과 Reference iso-conversion (α_r) line 사이의 차분치는 다음과 같이 표현된다.

$$\ln(d\alpha/dt)_i - \ln(d\alpha/dt)_r = \ln f(\alpha_i) - \ln f(\alpha_r) \quad (3.6)$$

$\ln(d\alpha/dt)_i - \ln(d\alpha/dt)_r$ 의 값은 실험으로 부터 구할 수 있고, $f(\alpha_i) - \ln f(\alpha_r)$ 의 값은 이론적으로 결정되기 때문에 식 (3.6)은 간단하게 식 (3.7)과 같이 다시 쓸 수 있다.

$$Z(\alpha_i/\alpha_r)_{\text{exp}} = Z(\alpha_i/\alpha_r)_{\text{th}} \quad (3.7)$$

그림1.1 에서 볼 수 있듯이 $Z(\alpha_i/\alpha_r)_{\text{exp}}$ 는 Heating rate에 무관하고, 반응 Mechanism 에 의존하고, α_i 에 따라 변화하는 특정한 Iso-conversion line 과 Reference line의 절편값의 차를 말한다. $Z(\alpha_i/\alpha_r)_{\text{th}}$ 값은 표1.4 에 보여준 여러 반응 Mechanism에 대해 간단하게 결정할 수 있다. 그리고 $Z(\alpha_i/\alpha_r)_{\text{th}}$ 대 α 의 plot 은 $Z(\alpha_i/\alpha_r)_{\text{exp}}$ 와 비교 하므로써 Kinetic mechanism 을 결정 하는데 유용한 방법으로 사용되는 Master plot 으로 사용할 수 있다. 또한 여러 Master plots를 여러 Reference iso-conversion line 을 택하므로써

Table 1.4 Commonly Used Mathematical Expressions of $f(\alpha)$ for Solid Reactions

$f(\alpha)$	Symbol	Reaction mechanism
α^{-1}	D_1	one-dimensional diffusion
$[-\ln(1-\alpha)]^{-1}$	D_2	two-dimensional diffusion
$[(1-\alpha)^{-1/3} - 1]^{-1}(1-\alpha)^{1/3}$	D_3	three-dimensional diffusion
$(1-\alpha)^{1/2}$	R_2	two-dimensional phase boundary
$(1-\alpha)^{1/3}$	R_3	three-dimensional phase boundary
$(1-\alpha)$	A_1	first order reaction
$(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{1/2}$	A_2	two-dimensional nucleation and growth
$(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{1/3}$	A_3	three-dimensional nucleation and growth
$(1-\alpha)^{1/5}$	$N_{1/5}$	one-fifth order
$(1-\alpha)^{1/3}$	$N_{1/3}$	one-third order
$(1-\alpha)^{1/2}$	$N_{1/2}$	one-half order
$(1-\alpha)^{2/3}$	$N_{2/3}$	two-thirds order
$(1-\alpha)$	N_1	first order
$(1-\alpha)^{1/5}$	$N_{1/5}$	one and one-half order
$(1-\alpha)^2$	N_2	second order

구할수 있다. $\alpha_r = 0.5$ 일 때, 다양한 Solid state반응과 반응차수 Mechanism을 기본으로한 대표적인 Master curve를 그림 1.2 와 그림1.3에 표시하였다. 뿐만 아니라, $\alpha_r = 0.1$ 일때는 그림1.4 와 그림1.5 에 각각 수록 하였다.

그리고 표1.4 에서 보여준 여러 반응 Mechanism 에 대한 $\ln(f(\alpha_i)/f(\alpha_r))$ 의 이론치를 계산한 결과를 부록 1에 수록 하였다.

또한 위에서 제시한 새로운 방법을 실제실험을 통하여 그 타당성을 입증하기 위해 CaCO_3 를 사용하여 실험 하였다.

실험에 사용된 시료는 한국 가덕광산에서 채광된 공업용 Limestone 이다. 이 Limestone은 다음과 같은 화학 조성을 가지고 있었다. (SiO_2 : 1.2%, Fe_2O_3 : 0.1%, Al_2O_3 :0.1%, MgO :0.8%, CaO :54.2%, Loss of ignition:43.3%, 열중량 측정 분석기는 setaram TG-DTA 92 를 사용하였고, 이때 air 분위기(50 cc/min) 에서 가열 속도는 2, 3.5, 5, 7, 그리고 $10^\circ\text{K}/\text{min}$ 에서 실험 하였다.

Sample 무게는 매 실험마다 약 10 mg를 사용하였고 사용된 sample holder는 dia (6.0 mm), 그리고 depth (5 mm) 인 원통형 Alumina cup 를 사용 하였다. 위와 같은 실험 조건에서 실험한 결과는 그림1.2에서 볼 수 있듯이 여러 Solid state mechanism 에 대한 $Z(\alpha_i/\alpha_{0.5})_{\text{th}}$ Master curves 는 Low-conversion region에서는 잘 분리되나 High-conversion region 서는 구별이 잘 되지 않는다. 이러한 Master curve의 형태는 예전에 발표된 Master curve[28]와 비슷 하다. 그때 Degree of conversion의 모든 범위에서 모든 mechanism을 구별 하기 위해 다른 형태의 master curve 를 제시 하였다. 예를 들어 $\alpha_r = 0.1$ 에 대해 $Z(\alpha_i/\alpha_{0.1})_{\text{th}}$ vs. α_i 의 plot 를 그림1.4 에 보여 주었다. 이 Master curve에서는 서로 다른 Solid state mechanism 이 잘 분리 되었다. 그림1.3 과 그림1.5 에서 볼 수 있는 반응차수 Mechanism 의 경우에 $Z(\alpha_i/\alpha_{0.5})_{\text{th}}$ 와

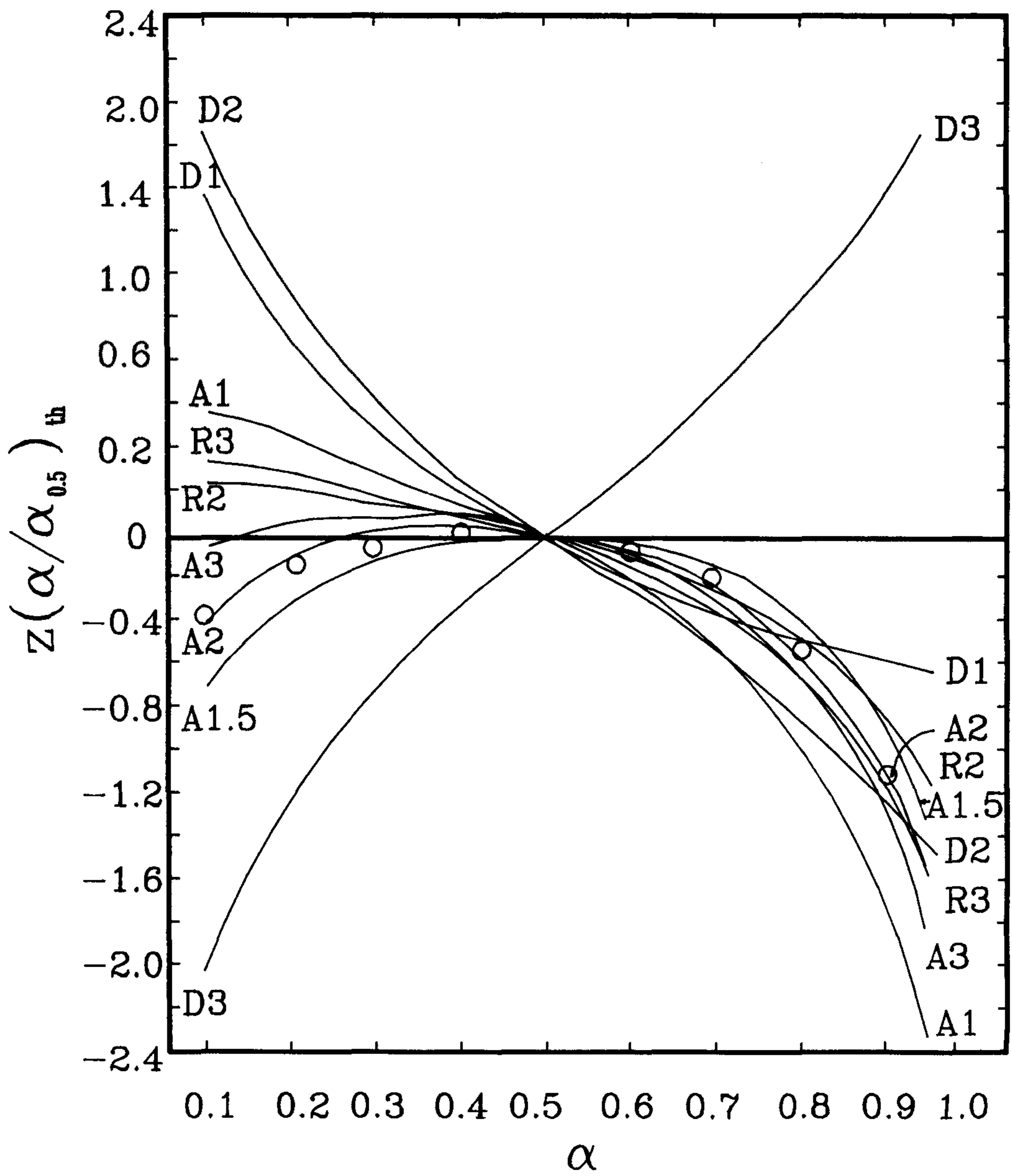


Fig. 1.2 The Master Curves $z(\alpha_i/\alpha_{0.5})_{th}$ of Different Solid Reaction Mechanisms

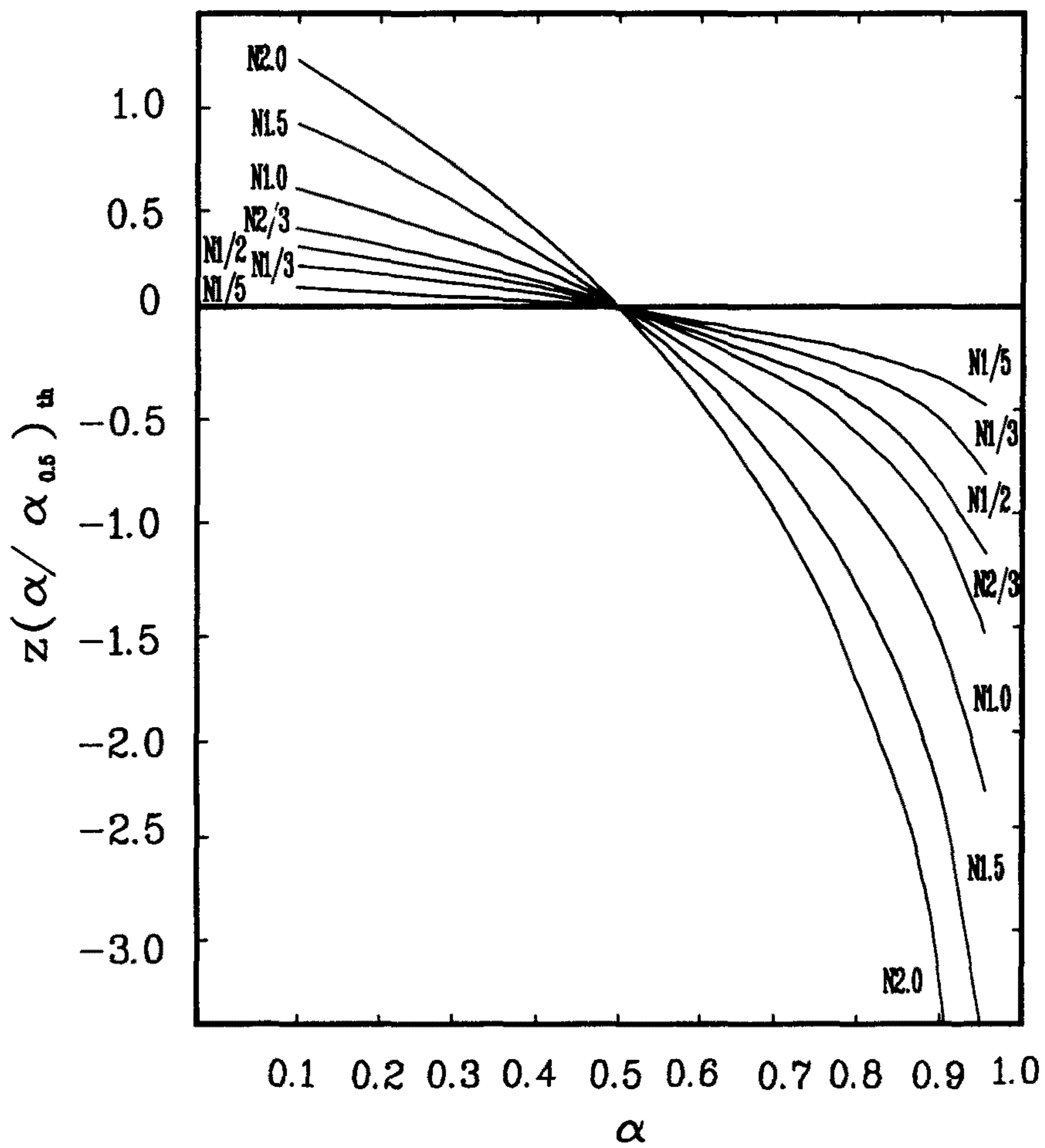


Fig. 1.3 The Master Curves $z(\alpha_i/\alpha_{0.5})_{th}$ of Different Reaction Order Mechanisms

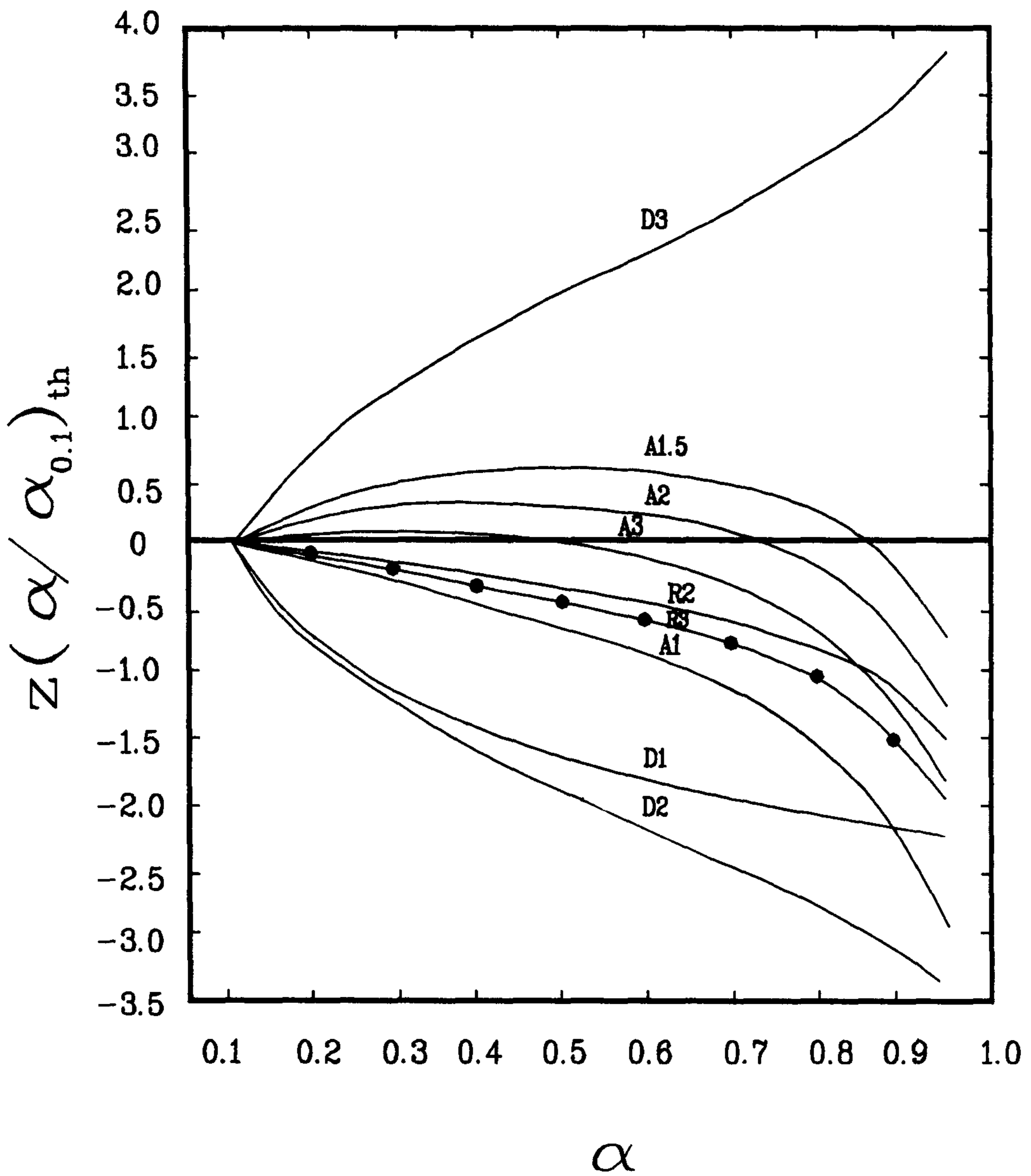


Fig. 1.4 The Master Curves $z(\alpha_i/\alpha_{0.5})_{th}$ of Different Solid Reaction Mechanisms and $z(\alpha_i/\alpha_r)_{exp}$ of the Thermal Decomposition Reaction of CaCO_3 in the Air Atmosphere

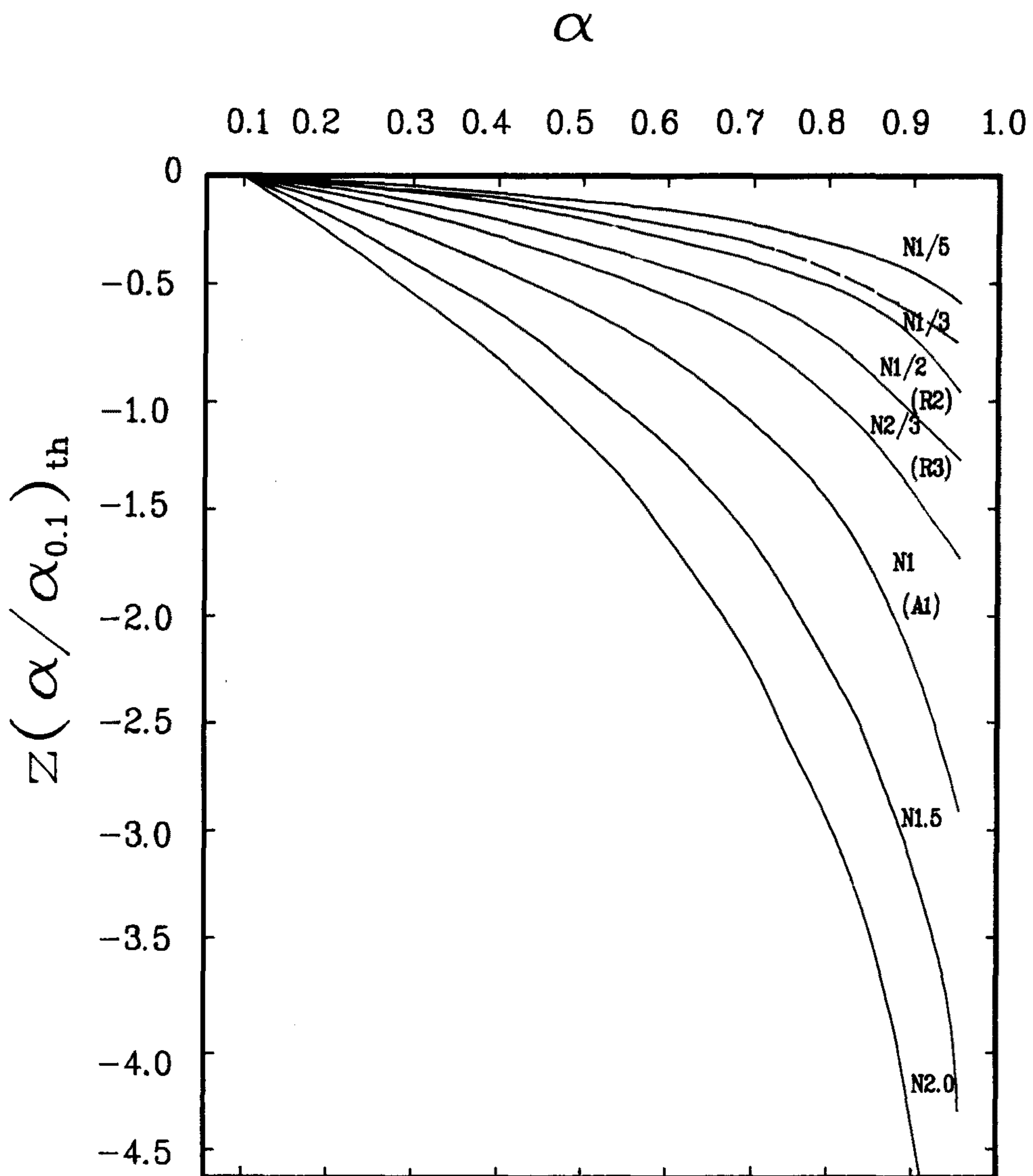


Fig. 1.5 The Master Curves $z(\alpha_i/\alpha_{0.1})_{th}$ of Different Reaction Order Mechanisms

$Z(\alpha_i/\alpha_{0.1})_{th}$ 에 대한 두개의 master curve 는 각각 잘 분리되고 있다.

이 Master plot 의 정확성을 확인하기 위해 $CaCO_3$ 의 열분해 반응에 적용시켰다. $CaCO_3$ 분해에 대해 TG 와 DTA curve 는 그림1.6 에 가열 속도에 따라 plot 하였다. 이들 data 로 부터 서로 다른 Degree of conversion 에 대해 $\ln(d\alpha/dt)_i$ 대 $1/T_i$ 의 plot 을 얻을 수 있고 그림1.7 에 보여준것 처럼 직선으로 주어진다.

이들 slop 로 부터 구해진 E 의 값은 표1.5에서 보듯이 거의 일정하였다. 이 평균값은 49.67 ± 1.95 Kcal/mol 이었고, 이전에 보고된 46.19 Kcal/mol 의 값 [21]과 잘 일치 하였다. 또한 그림1.4 에 plot 되어 있는 실험 결과 $(Z(\alpha_i/\alpha_{0.1})_{exp})$ 는 Three dimensional phase boundary의 반응 Mechanism을 따른다는 이전의 보고 [21] 와 일치하였다. 결론적으로 제시된 Master plot은 TG-data로부터 Solid state 반응의 Mechanism과 Kinetic parameter의 분석에 정확하게 적용시킬 수 있었다.

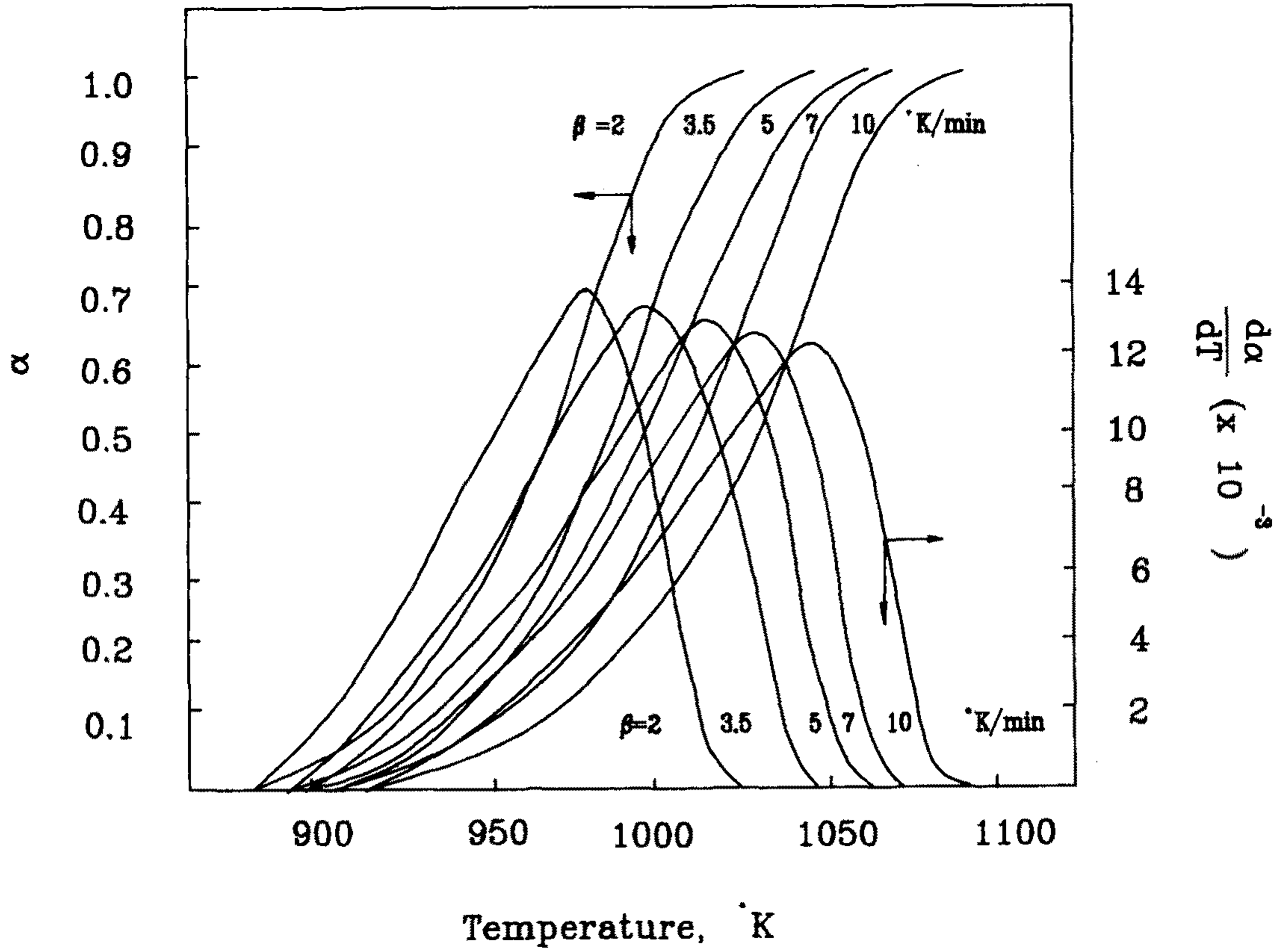


Fig. 1.6 TG and DTA Curves for the Thermal Decomposition Reaction of CaCO_3 in the Air Atmosphere at Different Heating Rates

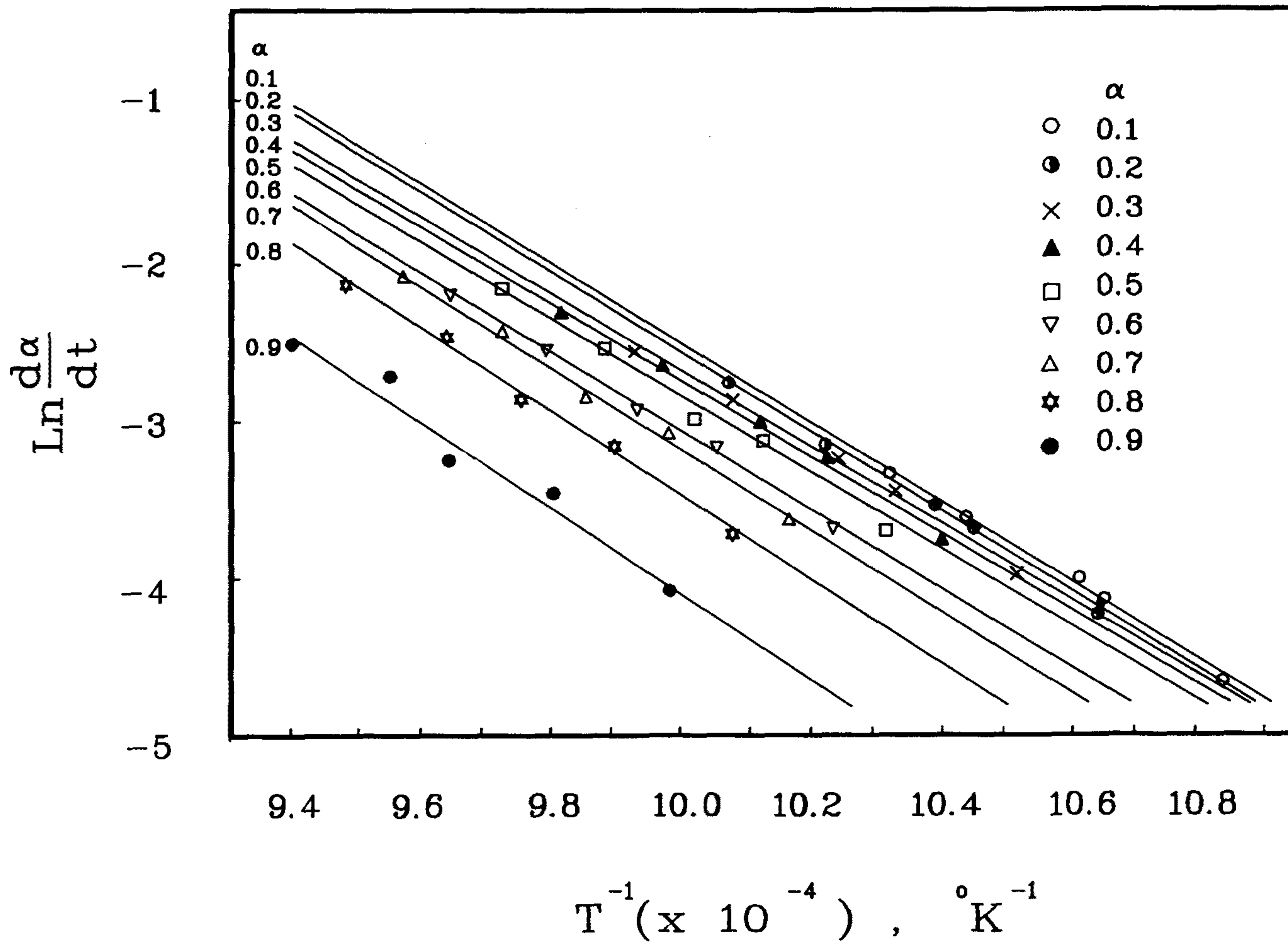


Fig. 1.7 Plots of $\ln (d\alpha/dt)$ vs. $1/T$ for of the Thermal Decomposition of CaCO_3 in the Air Atmosphere

Table 1.5 Activation Energy and Frequency Factors According to Degree of Conversion in the Thermal Decomposition Reaction of CaCO_3

α	E	In A
0.1	49.79	22.63
0.2	49.73	22.63
0.3	47.09	21.27
0.4	47.57	21.53
0.5	47.87	21.71
0.6	49.02	22.31
0.7	50.55	23.07
0.8	52.28	23.92
0.9	53.13	24.67

4. 실험 방법

본 실험에 사용된 AUC 분말은 한국원자력연구소에 있는 100톤/년 규모 중수로용 UO_2 분말 제조 공장에서 제조된 것을 직접 시료로 사용하였다. AUC의 열분석 연구는 Setaram TG-DTA 92 (불란서)를 사용하였다. 이때 data는 연속적으로 기록되어진다. 가열 속도는 $2^\circ C$, $3.5^\circ C$, $5^\circ C$, $10^\circ C/min$ 이 사용되었다. 이때 사용된 온도는 상온에서 $800^\circ C$ 까지 범위에서 열분석되었다. 또한 Reactor 내의 기압은 대기압 상태이며 사용된 분위기는 수소 (H_2 , 99.999%) 탄산가스 (CO_2 , 99.999%) 그리고 질소 (N_2 , 99.999%)을 사용하였다. 그리고 Gas flow rate는 $50 ml/min$ 으로 실험하였으며, 사용된 gas 유량계는 Matheson사 제품을 사용하였다.

특히 수소의 경우 질소와 혼합하여 5%~100(부피%)까지 사용하였다. 사용된 sample 양은 매 실험마다 AUC로 50mg을 취하였고, sample holder는 백금도가니가 사용되었다. 이때 백금도가니내에서 sample이 차지하는 부피는 50%도를 차지한다. 또한 열분석된 시료 물질을 확인하기 위해, 요구되는 온도까지 가열한 후 냉각시켜 X-ray powder diffraction 방법으로 분석하였다. 이때 사용된 기기는 Rigaku D/MAX-III이다.

TGA 분석시 온도가 상승함에 따라 heating element 벽면에서 부력 형상이 일어나 무게의 자연 증가가 일어나는데 무게환산시 이러한 현상으로 발생된 증가 무게가 각 분위기에 따라 보정되었다 (자세한 보정방법은 부록 참조).

또한 DTA에 의해 계산되어지는 반응열은 역시 사용되는 분위기에 따라 상당히 다른 수치를 주는데 본 연구에서는 분위기에 따라 보정이 이루어졌고 보다 정확한 반응열 계산은 부록을 참고하기 바란다.

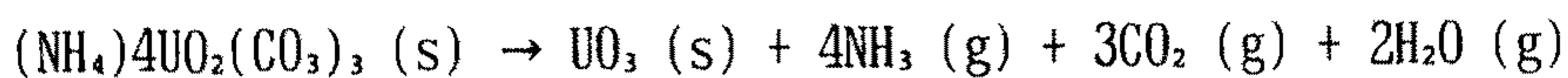
5. 결과 및 고찰

가. AUC의 열분해 반응

(1) AUC 열분해 반응의 상변화

그림1.8에 분위기에 따른 AUC의 DTA 열분석 결과를 나타내었다. 분위기에 관계없이 대략 300 °C 이하에서 AUC는 전부 흡열 peak를 나타내고 온도가 상승함에 따라 분위기 별로 다양한 온도에서 발열 및 흡열 peak가 나타난다.

일반적으로 AUC가 최종물질인 UO₂로 환원반응되는 과정중 첫째 단계는 AUC가 UO₃로 열분해되는 단계로 사용되는 분위기에 관계 없이 열분해되는 화학 반응은 다음과 같이 알려져 있다.



AUC가 UO₃로 열분해되는 과정은 사용되는 분위기 및 가열속도에 따라 열분해가 시작되는 온도와 열분해 최대 온도가 달라지는데 그 결과는 표1.6과 같다. 표를 보면 가열 속도가 낮을수록 열분해 온도는 낮아지고 열분해시 발생되는 가스를 분위기 가스로 사용할 때 열분해 온도는 높아간다. 분위기에 관계없이 열분해가 종료 되더라도 계속 무게 감량이 발생하고 있는데 이는 UO₃ 잔유물이 상당히 남아 있음을 의미하고 있으며 300 °C 를 기준으로 해서 TG 곡선으로부터 계산된 각 분위기에 따른 잔유물 및 반응열을 표1.7에 나타내었다. 수소와 질소 분위기의 경우 열분해 후 UO₃ matrix 내에 존재하는 잔류량과 반응열이 같은데 비해 탄산가스 분위기 때는 비교적 많은 량이 잔류하면서 반응열은 낮게 나타나고 있다. 분위기에 관계없이 300 °C 이하에서 흡열 반응으로 얻어진 UO₃는 X-ray 분석 결과 (그림1.9-a) 전부 무정형으로 밝혀 졌다. 분위기에 관계없이 AUC가 A-UO₃로 열분해 시작 온도는 가열속도가 증가함에 따라 증가하는데 이는 AUC가 열분해되는 활성화 과정으로 해석될 수 있다.

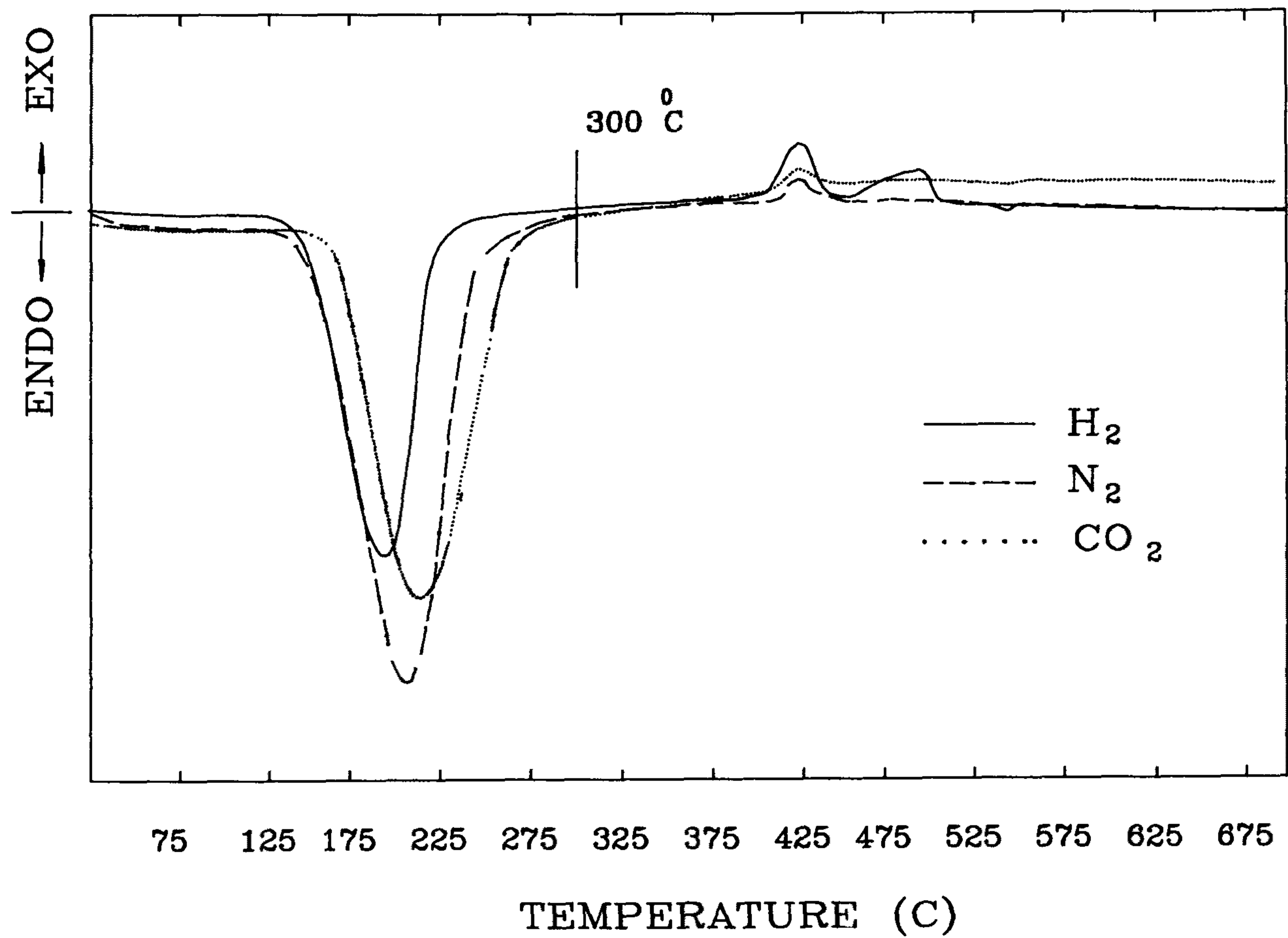


Fig. 1.8 DTA Curve of Thermal Decomposition of AUC in Different Atmospheres

Table 1.6 On-set and Maximum Peak Temperatures of AUC Thermal Decomposition according to Heating Rates and Atmospheres

(unit : °C)

heating rate	atmosphere	N ₂	CO ₂
2 °C/min		86.3/145.6	99.4/155.1
3.5 °C/min		88.9/155.1	103.8/165.2
5 °C/min		96.8/161.8	102.6/167.8
7 °C/min		101.0/168.8	108.6/174.2
10 °C/min		105.6/174.6	120.7/186.1

Table 1.7 Heat of Reaction and Residual Quantity in a Decomposed AUC
with Various Atmospheres

Atmosphere	ΔH , KJ/g-U	Residual quantity, g/g-UO ₃
H ₂	3.2	0.031
CO ₂	2.2	0.038
N ₂	3.1	0.031

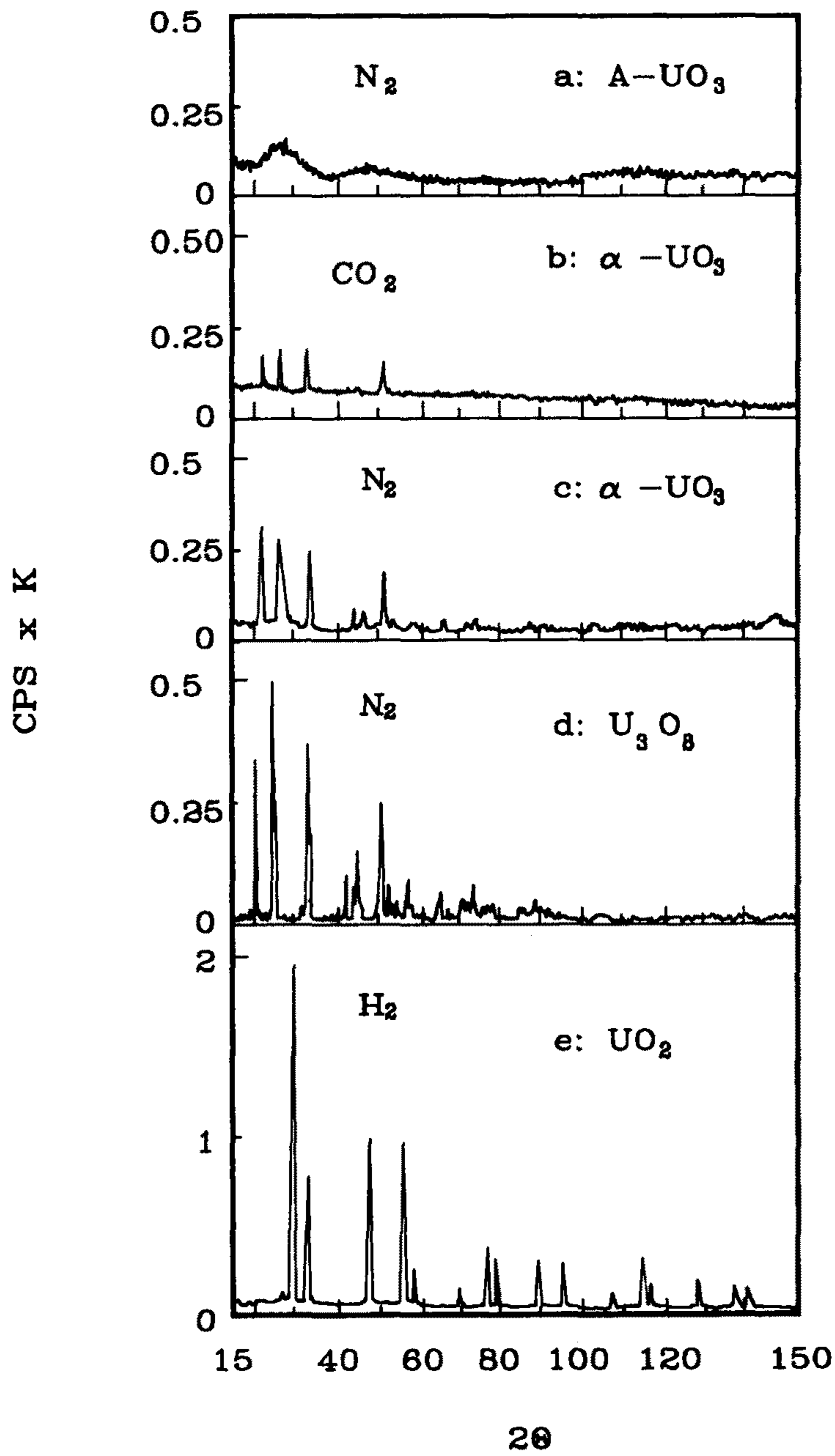


Fig. 1.9 X-ray Diffraction Patterns of Various Intermediate

분위기에 따라 열분해 시작 온도 및 최대 peak온도가 달라지는데 특히 열분해되는 가스 즉 CO₂ 가 분위기 가스로 사용되면 열분해시 CO₂ 가 AUC에서 열분해되어 입자 밖으로 나오는 확산 속도에 영향을 주기 때문이다. 이렇게 열분해 되는 물의 구성물질중의 하나가 분위기 가스로 사용되면 열분해 속도가 낮아져 보다 높은 온도에서 열분해되는 현상은 여러 연구에서 찾을 수 있다[22]. 이것은 각 분위기에 따라 열분해된 UO₃ matrix 내 잔류 물질의 량과 반응열을 보면 더 잘 확인할 수 있다. 표1.7를 보면 CO₂ 분위기때가 수소나 질소 분위기 때보다 잔류량이 20 % 정도 더 많고 이로 인해 반응열도 CO₂ 분위기때가 다소 낮은 것으로 나타나게 된다.

AUC가 UO₃로 열분해 될 때 분위기에 관계 없이 열분해 된 UO₃ 는 전부 무정형 물질이란 것은 이전에 연구된 결과와 동일한 연구 결과이다 [12]. 일반적으로 A-UO₃ 상은 AUC이외에도 ADU [23,24] 나 UO₄·2H₂O [25] 및 질화우라닐 (UO₂(NO₃)₂) [26] 용액을 저온에서 열분해 시킬시 얻어질 수 있는, 다시 말해 출발물질과 관계없이 저온 열분해시 공통적으로 얻어진다. 아마도 이러한 현상은 저온에서 열분해될시 높은 비표면적을 지니게 되는데, 이것은 매우 미세한 입자크기를 지니고 있음을 의미하고 또한 열분해시 이 입자 표면에 수분이 흡착됨으로써 공통적으로 무정형으로 나타나는 것으로 판단된다.

나. AUC열분해 반응의 반응 속도

표1.6에서 보면 각각 N₂, H₂ 분위기하에서 가열속도 (2 °C, 3.5 °C, 5 °C, 7.5 °C, 10 °C) 에 따라 실험한 결과를 나타낸 TG-DTA 곡선이다. 이 표를 살펴보면 분위기 gas 및 가열속도에 따라 AUC열분해 반응의 시작온도와 종결온도가 각각 다르다. 이러한 이유는 열분석기의 반응기 내에서 시료 용기와 열원 사이의 온도 기울기 때문에 발생하는 것으로 생각된다. 그러나 앞서 언급하였

듯이 분위기와 Heating rate 에 관계없이 AUC 열분해 반응은 300 °C 이하에서 완결 되어진다. 그리고 이때의 물질은 무정형 UO_3 로써 N, C 그리고 수분을 잔유물로 함유하고 있다. 이 무정형 UO_3 는 약 400 °C 까지 계속하여 무게 감소가 있으며 α - UO_3 로 상이 변화한다.

본 연구에서는 AUC 열분해 반응은 N_2 분위기의 결과를 가지고 속도를 논하였다. 이유는 실제 상용공장에서 N_2 분위기 하에서 열분해하기 때문이다. 이때 분위기와 가열속도에 따라 반응시작 온도와 종결온도를 TG-DTA data로부터 구하여 표1.8 에 보여주고 있다. 이 AUC 열분해 반응이 진행됨에 따라 CO_2 와 NH_3 그리고 H_2O 가 방출 되므로써 무게 감소가 일어나는데 이 무게 감소를 열분석기에서 온도와 시간에 따른 무게 감소를 측정 기록하게 된다. 이 열분석기 측정 data 를 자세히 살펴보면 온도와 시간에 따른 무게 변화를 무게 % 및 절대무게 mg 으로 측정하고 있다. 또한 이때의 DTG 값은 자동 계산되어 기록된다.

이와같은 data 를 이용하여 AUC 열분해 반응의 반응속도는 3장 이론적 배경에서 설명했듯이 일반적인 속도법칙 (식 3.1) 으로 부터 유도된 (식 3.4)를 이용하여 구하였다. 식 3.4에서 $\ln(d\alpha/dt)_i$ 의 값과 T_i 값은 여러 가열속도 (2, 3.5, 5, 7, 그리고 10 °C/min)로 각각 실험한 결과로 부터 반응정도 (degree of conversion) 값에 따라 구한 값을 표 9 에 나타내었다. 이때 T_i 값은 $(1/T_i) \times 10^3$ 값으로 표시하였다.

이렇게 구한 값을 $\ln(d\alpha/dt)_i$ vs. $(1/T)_i \times 10^3$ 의 plot 한것을 그림1.10 에 표시하였다. 이 그림으로 부터 α_i 에 대해 slope가 일정한 직선으로 주어진다. 이 직선의 기울기는 (식 3.4)에서 $-E/R$ 이므로 활성화 에너지 E 는 직선의 기울기로 부터 직접 구할 수 있다. 또한 (식 3.4) 에서 $\ln A + \ln f(\alpha_i)$ 값은 직

Table 1.8 On-set and Final Temperatures for Each Step of Reduction Reactions

reaction atmosphere heating rate	AUC \rightarrow A-UO ₃	α -UO ₃ \rightarrow U ₃ O ₈	U ₃ O ₈ \rightarrow UO ₂
	N ₂	H ₂	H ₂
2 °C/min	86.3/156.8	388.0/368.5	418.4/518.9
3.5 °C/min	88.9/166.7	-	-
5 °C/min	96.8/171.5	390.9/422.1	451.4/552.8
7.5 °C/min	101.0/180.3	395.0/433.1	473.0/574.7
10 °C/min	105.6/186.9	404.2/444.4	469.7/584.0

Table 1.9 The Values of $\ln(d\alpha/dt)$ and T^{-1} for Conversion Degree (α) of Thermal Decomposition of AUC ($AUC \rightarrow UO_3$) according to Heating Rates ($^{\circ}C/Min.$)

H.R	2 $^{\circ}C$		3.5 $^{\circ}C$		5 $^{\circ}C$		7 $^{\circ}C$		10 $^{\circ}C$	
	$T^{-1} \times 10^3 \ln(d\alpha/dt)$	$\ln(d\alpha/dt)$	$T^{-1} \times 10^3 \ln(d\alpha/dt)$	$\ln(d\alpha/dt)$	$T^{-1} \times 10^3 \ln(d\alpha/dt)$	$\ln(d\alpha/dt)$	$T^{-1} \times 10^3 \ln(d\alpha/dt)$	$\ln(d\alpha/dt)$	$T^{-1} \times 10^3 \ln(d\alpha/dt)$	$\ln(d\alpha/dt)$
0.1	2.531	-3.657	2.477	-3.310	2.445	-2.866	2.408	-2.736	2.376	-2.368
0.2	2.486	-3.214	2.431	-2.795	2.399	-2.521	2.362	-2.248	2.334	-1.849
0.3	2.454	-3.024	2.401	-2.523	2.370	-2.271	2.330	-1.913	2.302	-1.585
0.4	2.433	-2.769	2.378	-2.355	2.347	-1.972	2.307	-1.763	2.279	-1.413
0.5	2.413	-2.724	2.359	-2.253	2.326	-1.873	2.285	-1.682	2.257	-1.284
0.6	2.397	-2.555	2.342	-2.202	2.309	-1.850	2.266	-1.638	2.239	-1.232
0.7	2.380	-2.678	2.325	-2.213	2.290	-1.835	2.248	-1.657	2.216	-1.233
0.8	2.364	-2.685	2.307	-2.327	2.272	-1.938	2.226	-1.866	2.199	-1.394
0.9	2.343	-3.221	2.283	-2.786	2.250	-2.331	2.203	-2.204	2.175	-1.939

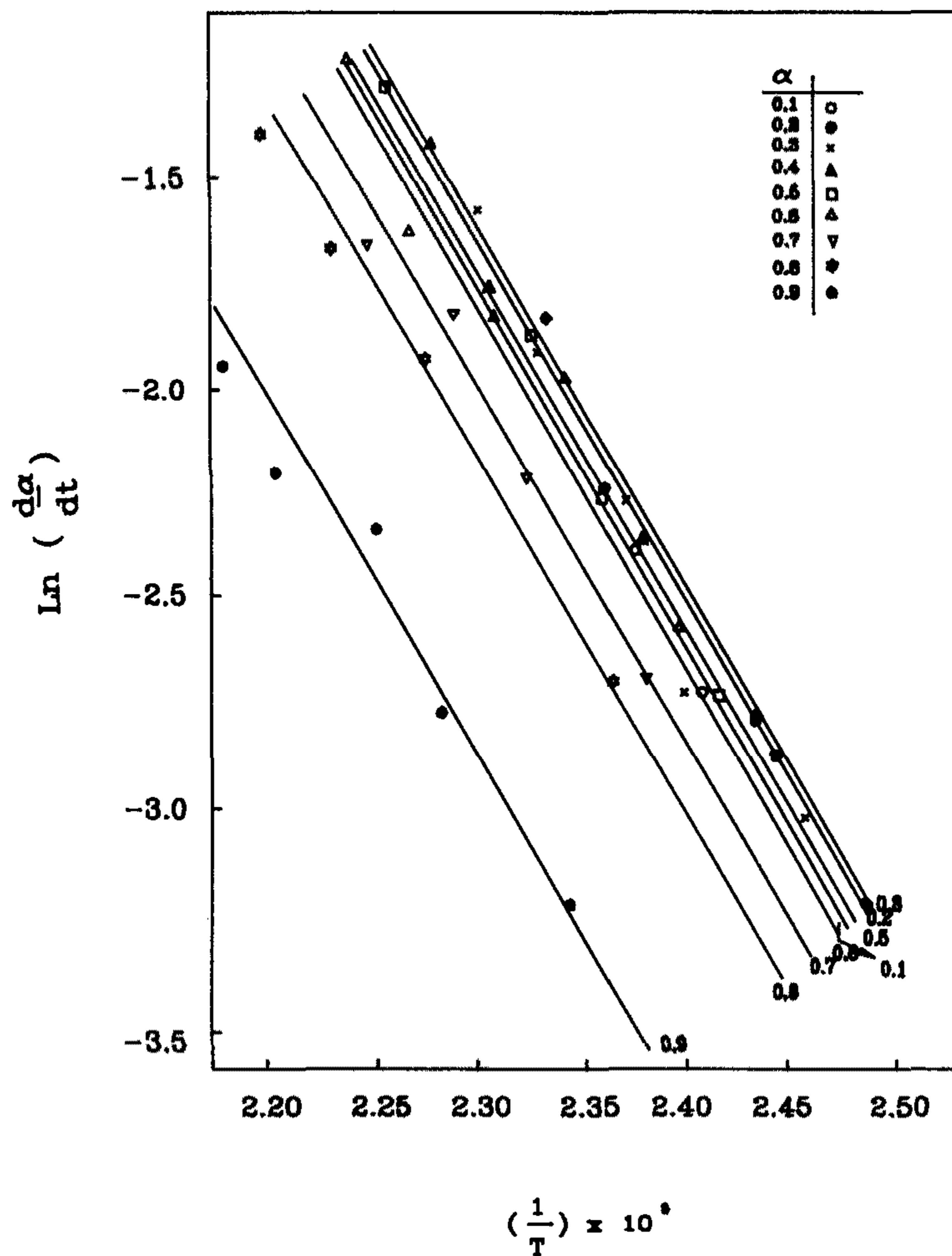


Fig. 1.10 Plot of $\ln (d\alpha/ dt)_i$ vs. $1/T_i$ for Each i of the Thermal Decomposition Reaction ($AUC \rightarrow UO_3$) in the N_2 Atmosphere

선과 $\ln(d\alpha/dt)$ 축이 만나는 절편으로부터 구할 수 있고 결국 빈도인자 (Frequency factor) A 를 구할 수 있다. 즉 AUC 열분해 반응의 활성화 에너지는 $-E/R = -8.48$ 이므로 $E = 16.85 \text{ Kcal/mol}$ 이며, 빈도인자 $A = 1.270 \times 10^8 /\text{min}$ 이다. (표1.16 참조)

또한 반응 Mechanism 은 (식 3.4)로 부터 여러 가열속도에 대한 임의의 Iso-conversion (α_i) line과 Reference iso-conversion (α_r) line 사이의 차분치 Z 는 다음과 같이 표현된다.

$$\ln(d\alpha/dt)_i - \ln(d\alpha/dt)_r = \ln(f(\alpha)_i/f(\alpha)_r) = Z(\alpha_i/\alpha_r)$$

그림1.10 에서 보는바와 같이 두 line 사이의 차분치 (Z) 는 α 에 따라 변화하며 Mechanism 에 의존 한다. 그러므로 각 α 에 따라 실험에서 얻어진 $\ln(d\alpha/dt)_i - \ln(d\alpha/dt)_r$ 의 (Z) 값을 표1.10에 보여주고 있다. 이 값을 그림1.11에 보여주고 있는 여러 반응 Mechanism 에 대한 $\ln f(\alpha_i)/f(\alpha_{0.1})$ 의 이론치와 비교함으로써 가장 적당한 $f(\alpha)$ 를 구할수 있는데 AUC 열분해 반응의 경우는 그림1.11 에서 볼 수 있듯이 Three-dimensional nucleation and growth model 인 A_3 즉 $f(\alpha) = (1-\alpha) [-\ln(1-\alpha)]^{1/3}$ 임을 알 수 있다. 이와 같은 reaction parameter와 반응 Mechanism은 Halldahl and Sorensen [80]의 AUC \rightarrow UO₃ 열분해 반응을 $E = 19.97 \pm 1.65 \text{ Kcal/mol}$ 이고, Mechanism 은 Three dimensional diffusion 즉 $f(\alpha) = [(1-\alpha)^{-1/3} - 1]^{-1} (1-\alpha)^{1/3}$ 인 D_3 로 보고하였다. 또한 Ge and Kang [19] 는 N₂ 분위기에서 $E = 215.17 \text{ Kcal/mol}$ 이고 $A=3.617 \times 10^9 /\text{min}$ 이었다. 또한 반응 Mechanism은 A_2 로 보고하고 있어 더욱더 실험을 통하여 규명하고자 한다.

Table 1.10 The Values of $z(\alpha_i/\alpha_r)_{exp}$ for Each Step of Thermal Reduction from AUC to UO_2

H.R	AUC \rightarrow A- UO_3	α - $UO_3 \rightarrow U_3O_8$	$U_3O_8 \rightarrow UO_2$
α Z	$Z(\alpha_i/\alpha_{0.1})_{exp}$	$Z(\alpha_i/\alpha_{0.5})_{exp}$	$Z(\alpha_i/\alpha_{0.1})_{exp}$
0.1	0.00	- 0.39	0.00
0.2	+ 0.13	- 0.14	- 0.08
0.3	+ 0.17	- 0.02	- 0.15
0.4	+ 0.14	+ 0.02	- 0.23
0.5	+ 0.06	0.00	- 0.27
0.6	- 0.04	- 0.08	- 0.32
0.7	- 0.22	- 0.24	- 0.35
0.8	- 0.47	- 0.54	- 0.41
0.9	- 1.10	- 1.13	- 0.59

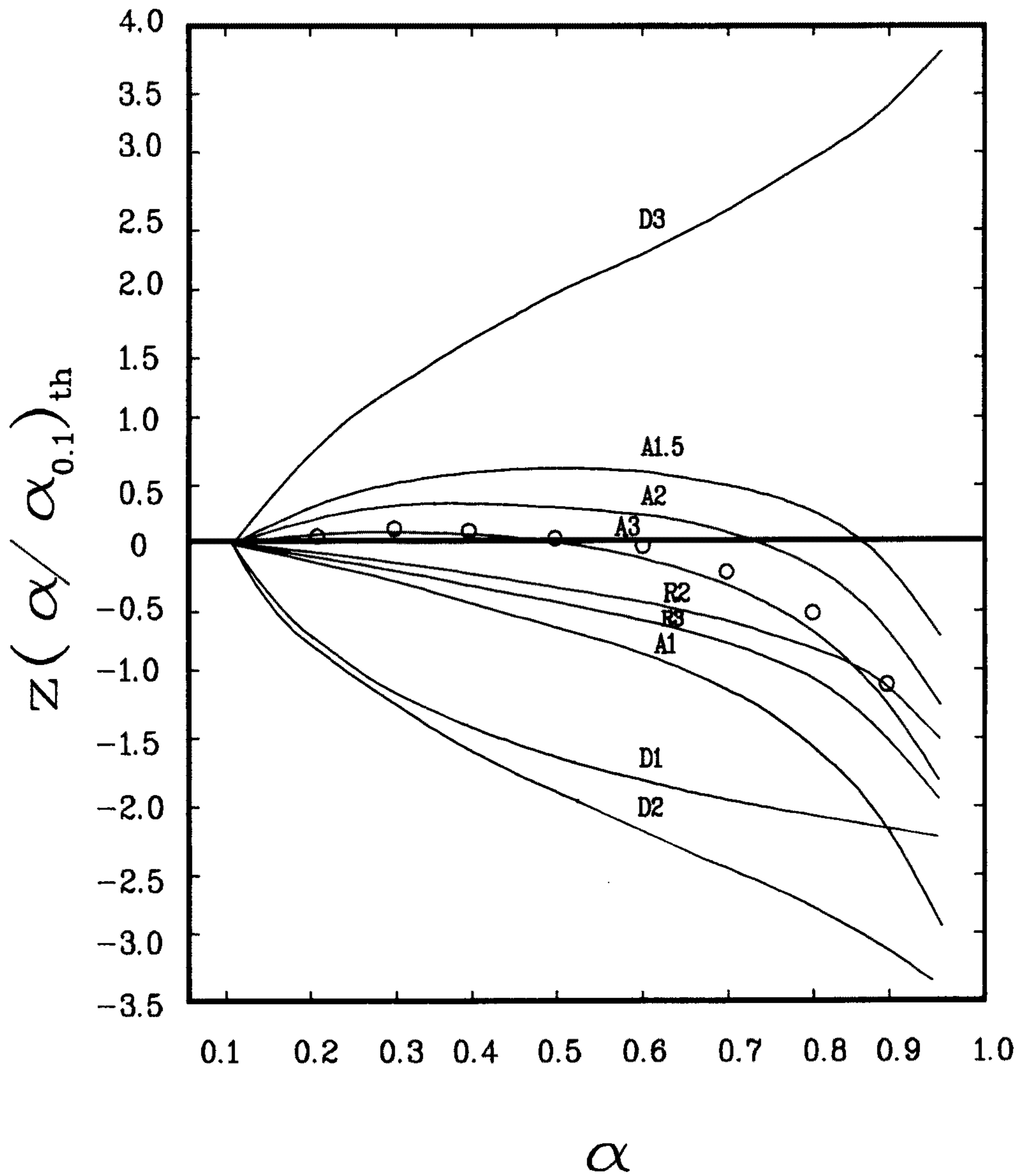


Fig. 1.11 The Master Curve $z(d\alpha/dt)_i$ of Different Solid Reaction Mechanism and $z(\alpha_i / \alpha_{0.1})$ of the Thermal Decomposition Reaction ($AUC \rightarrow UO_3$) in the N_2 Atmosphere

나. UO_3 로 부터 UO_2 까지의 환원 반응

(1) UO_3 로 부터 UO_2 까지 환원 반응의 상변화

가. UO_3 로부터 U_3O_8 까지의 생성반응

300 °C 이하에서 열분해가 끝난 무정형 UO_3 (이하부터는 A- UO_3 로 칭함)는 온도가 올라가면 분위기에 관계없이 상 변화가 일어나는데 질소 분위기에서는 (그림1.12 참조) 430 °C 부터 발열 peak가 나타나고 X-ray 분석결과 (그림1.9-c) α - UO_3 로 밝혀졌다. 온도를 좀더 증가시키면 500 °C 에서 흡열 peak가 나타나고 이 과정 중에서 얻어진 시료는 X-ray 분석 결과 (그림1.9-d) U_3O_8 으로 밝혀졌다. 그러나 질소 분위기에서 TG 곡선을 보면 α - UO_3 생성에 관계없이 계속 무게 감량이 발생하고 완전히 UO_3 로 분해되지 않은 잔여물이 0.03 g/g- UO_3 정도 함유된 상태에서 U_3O_8 이 생성되기 시작하고 있음을 알 수 있다. 역시 U_3O_8 생성 이후부터 800 °C 까지 계속적으로 무게 감량이 조금씩 나타나고 있는데 이도 역시 800 °C 가까이 되어서야 비로소 완전히 U_3O_8 으로 반응됨을 알 수 있다. 이때 TG 에서 얻어진 무게 강량과 AUC로 부터 Stoichiometric U_3O_8 생성에 관한 이론적 무게감량과 일치한다. 결국 질소 분위기에서 AUC를 열분석하면 300 °C 이상에서는 A- UO_3 에서 α - UO_3 의 결정화 단계, α - UO_3 에서 U_3O_8 으로 Self-reduction 단계로 구분되며 이를 다시 TG로 관찰해 보면 무정형에서 결정형 α - UO_3 로의 결정화시 상당량의 잔여물이 함유된 상태에서 결정화가 일어난다. CO_2 분위기가 사용 되었을때 발열 peak는 423 °C 근방에서 약간 발열 peak가 하나 더 발생하고 다시 500 °C 에서 흡열 peak가 나타나며 545 °C 에서 최소 peak를 형성한다(그림1.13 참조).

발열 및 흡열 반응 과정을 거친 각각 시료를 X-ray분석한 결과 발열반응 후의 시료는 α - UO_3 (그림1.9-b 참조) 이고 흡열 반응후는 U_3O_8 이었다. 그러나

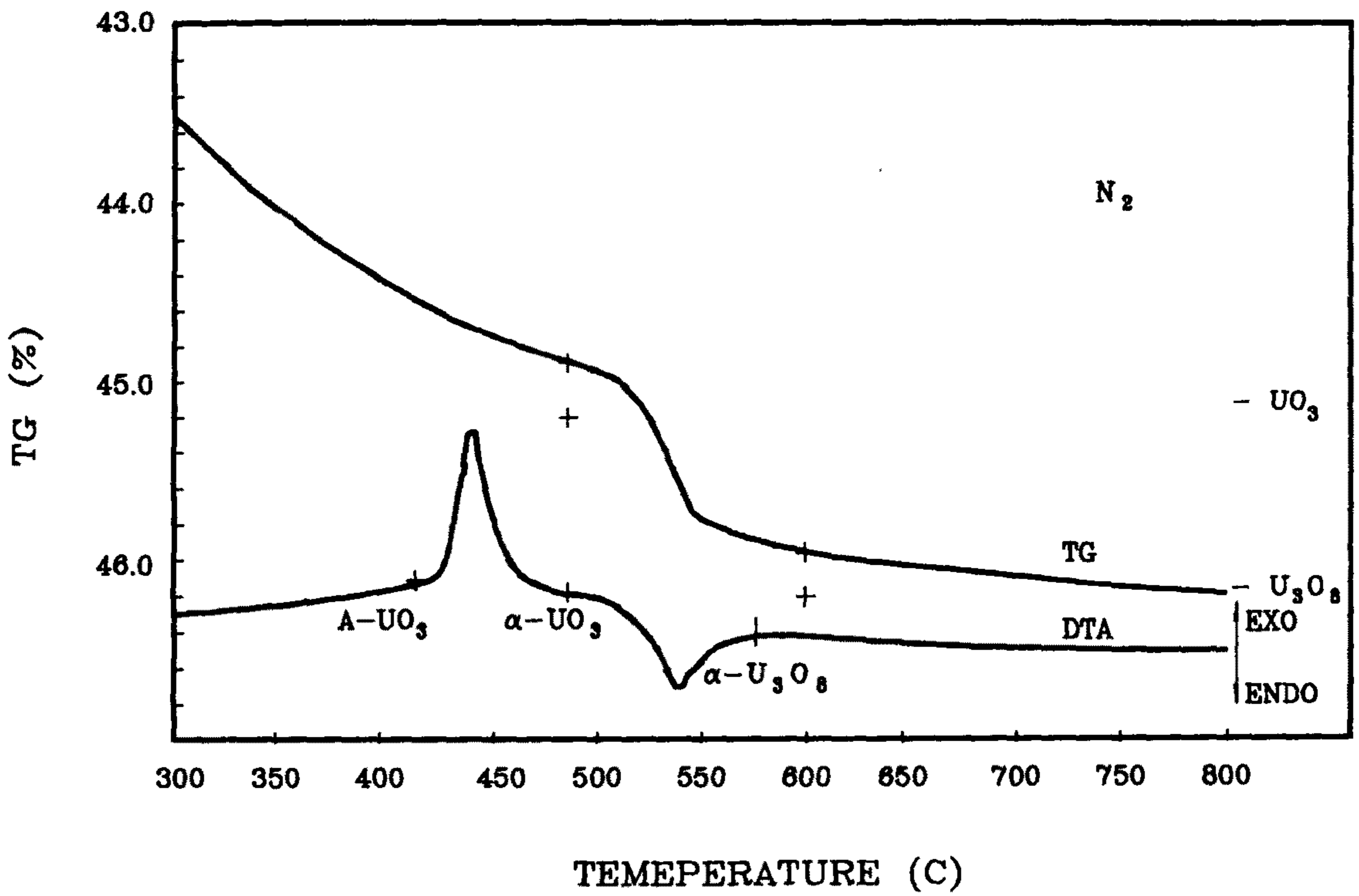


Fig. 1.12 TG and DTA Curve in 100 % Nitrogen Atmosphere

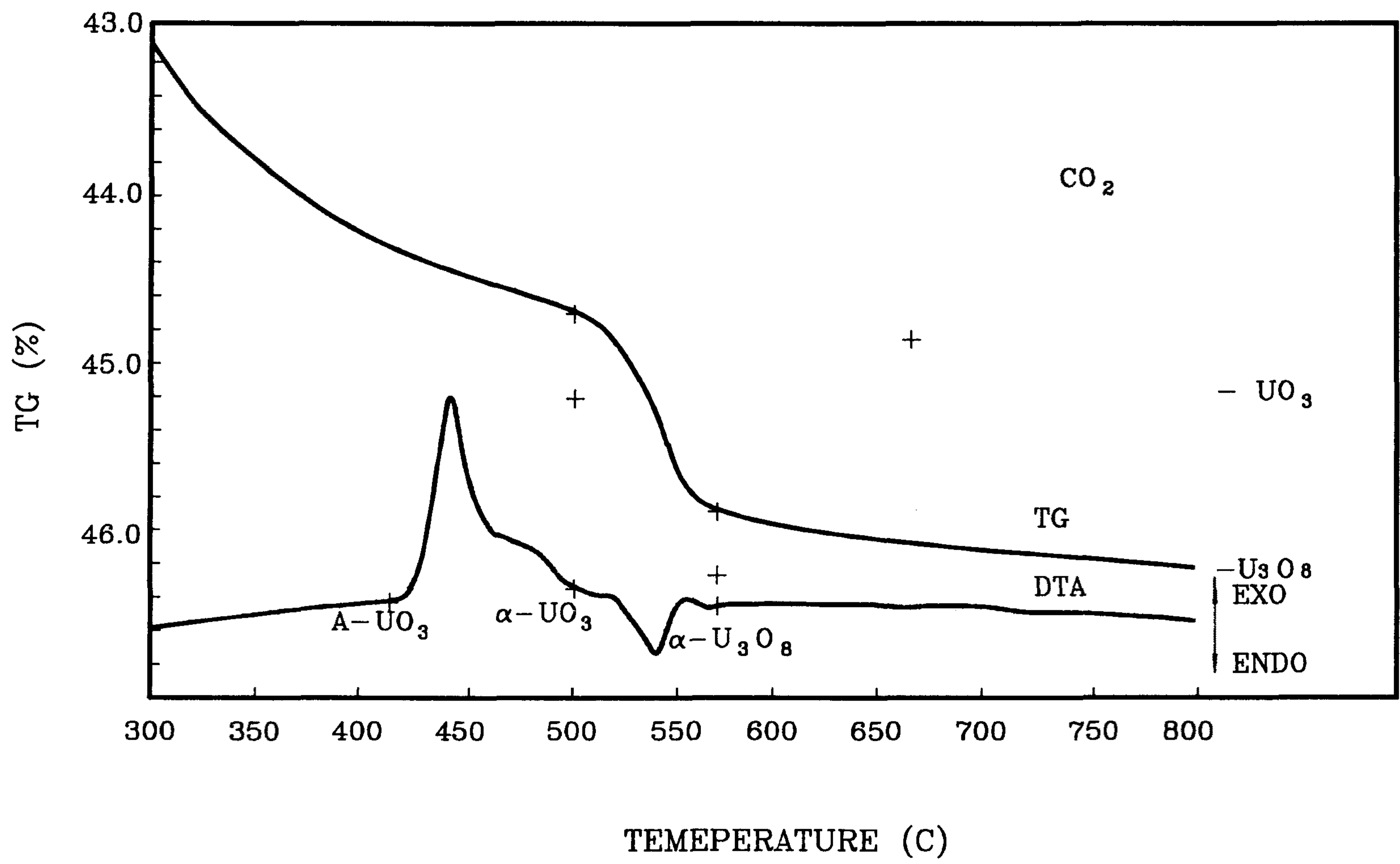


Fig. 1.13 TG and DTA Curve in 100 % CO₂ Atmosphere

CO₂ 분위기에서 제조된 α-UO₃ 의 X-ray peak는 질소 분위기 때보다 peak 의 intensity가 낮고 peak의 분리도가 약하게 나타나고 있다. 이는 TG 곡선을 보면 U₃O₈ 이 시작되는 500 °C 를 기준 하였을 시 질소 분위기보다 CO₂ 분위기가 잔유물이 2배 정도 많이 남아 있기 때문에 intensity 를 낮춘 것으로 판단된다. CO₂ 분위기도 질소 분위기 때와 같이 UO₃ 는 완전히 분해되지 않은 상태에서 U₃O₈ 이 생성되고 있고 U₃O₈ 이 생성된 후에도 계속 800 °C 까지 무게 강량이 나타나고 있는 것으로 보아 800 °C 가 되어야 완전히 U₃O₈ 으로 자체 환원되는 것으로 판단된다.

수소 100 %분위기에서 TG-DTA 열분석을 보면 그림1.14과 같다. 두개의 전형적인 발열 peak가 나타나는데 첫번째 peak는 400 °C 에서 발생하고, 410 °C 에서 최대 peak를 이룬다. 첫번째 발열 과정에서 얻어진 시료는 X-ray 분석 결과 U₃O₈ 으로 나타났고 두번째 발열 peak는 440 °C 에서 발생되어 480 °C 에서 최대 peak를 이루며 (표1.11 참조) 두번째 발열 과정을 거친 시료를 안정화 시킨 후 X-ray 분석 결과 UO₂ (그림1.9-d 참조)로 판명되었다.

TG 곡선을 보면 CO₂ 가 N₂ 분위기때와 마찬가지로 계속적으로 무게 감량이 나타나고 있으며 UO₃로 완전히 분해되기 전에 U₃O₈ 이 생성되고 있다. 이렇게 분위기에 관계없이 UO₃로 완전분해 되기 전 U₃O₈ 이 생성되는 현상은 이전에 보고된 바 있다. 첫번째 발열 peak가 나타나는 400 °C 에서는 UO₃ 에 함유된 잔유물이 0.008 g/g-UO₃로 CO₂ 의 0.018 g/g-UO₃ 나 질소의 0.014 g/g-UO₃ 보다 적은 잔유물을 함유하고 있다. 이런 잔유물은 UO₂ 가 시작되는 440 °C 에서는 TG 곡선으로 부터 계산 결과, 전혀 없는 것으로 판명되었다. 그런데 수소 농도비를 변화시키면 (그림1.15 참조) 다양한 변화를 얻을 수 있다. 수소농도 [H₂/H₂+N₂]의 비를 50%로 낮추면 U₃O₈ 이 제조되는 첫번째 발열

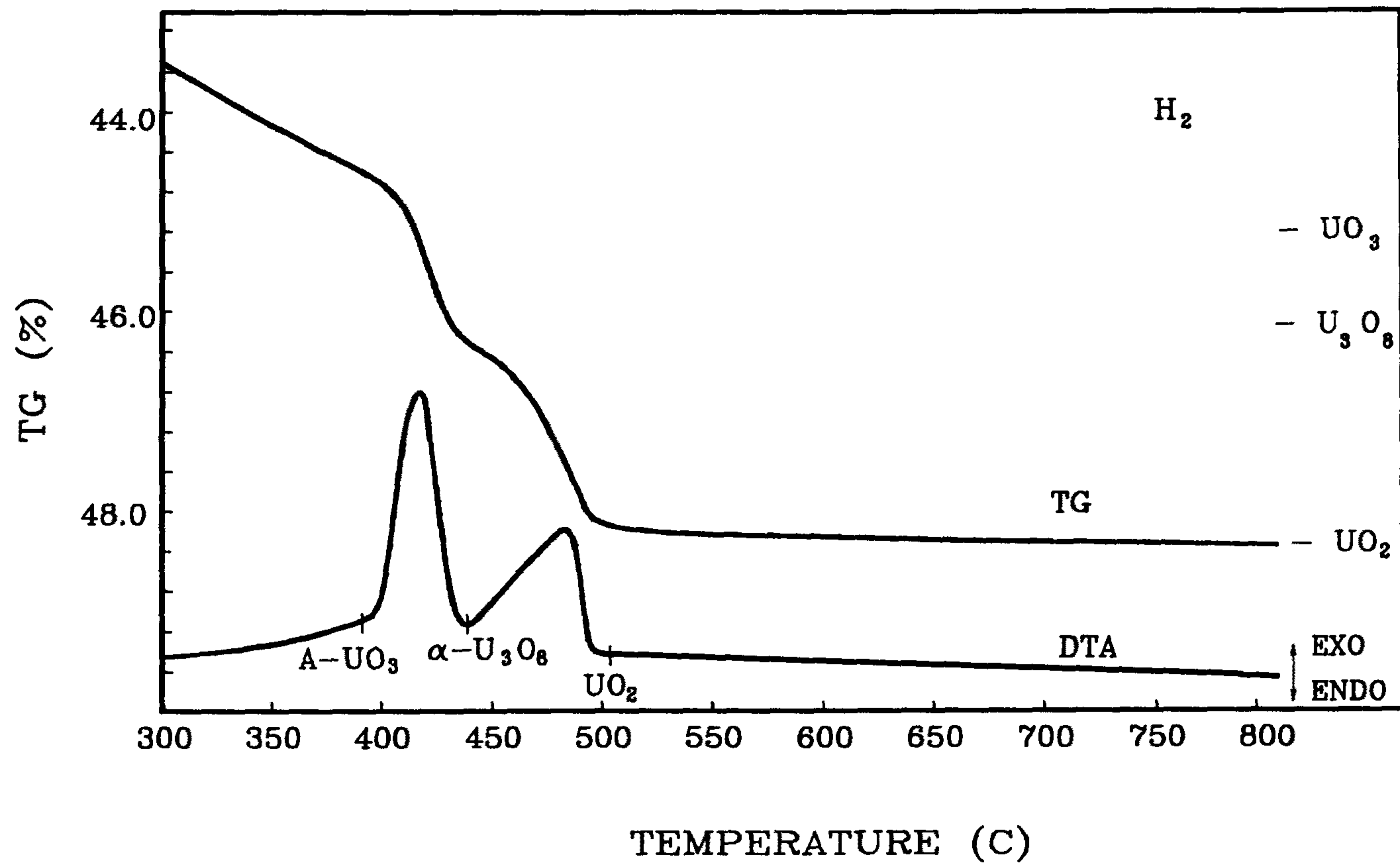


Fig. 1.14 TG and DTA Curve in 100 % H_2 Atmosphere

Table 1.11 On-set and Maximum Peak Temperatures for Formation of α -UO₃,
U₃O₈ according to Various Atmospheres

(unit : °C)

	H ₂ (100%)	H ₂ (5%)	CO ₂	N ₂
α -UO ₃	400/*	425/445	423/445	426/443
α -U ₃ O ₈	* /423	480/525	500/545	500/543

* not determined

Exothermal HEAT FLOW

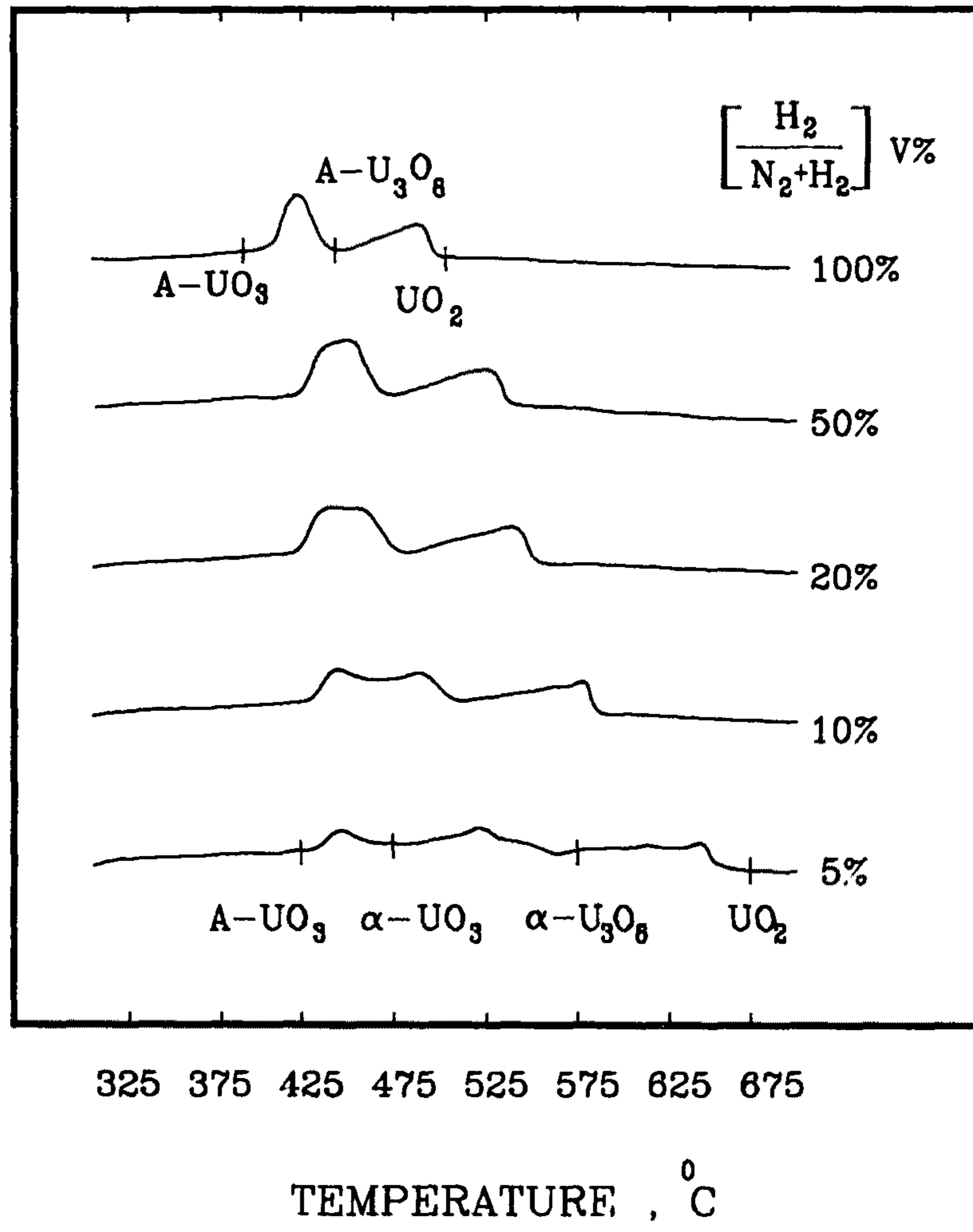


Fig. 1.15 DTA Curves in Hydrogen Atmospheres of Different Concentration

peak는 넓어지기 시작하여 수소농도 20%에서는 이 peak가 두개 이상으로 되어 있음을 알 수 있게 하고 수소 농도 10%에서는 peak는 둘로 나뉘어지며 수소 농도 5%에서는 완전히 분리된 두 peak를 얻게된다. 분리된 두 peak중 앞쪽 발열과정에서 얻어진 시료를 X-ray 석 결과 α - UO_3 로 판명되었고 뒤쪽 발열과정에서 얻어진 시료를 역시 X-ray로 분석한 결과 U_3O_8 으로 판명되었다.

그러므로 수소농도 100%에서는 무정형 UO_3 가 U_3O_8 으로 반응될때 α - UO_3 와 U_3O_8 이 혼재된 상태로 나타나게 된다. α - UO_3 에서 U_3O_8 으로 반응되는 발열 peak를 보면 대칭으로 나타나지 않고 두개 이상의 peak가 존재된 것 같이 보여진다. 수소 농도가 낮아질 수록 반응온도가 증가하고 있으며 수소 농도에 따른 각 상의 생성온도 및 최대 peak온도는 표1.12 에 수록되었다.

각 분위기에서 상변화가 일어날때 반응열 (표1.13 참조)을 보면 우선 A- UO_3 에서 α - UO_3 까지 결정화 열은 수소 100% 분위기에서는 A- UO_3 에서 α - UO_3 와 U_3O_8 생성이 서로 혼재되어 있기 때문에 수소 5%에서 볼 때 질소와 탄산 가스 분위기 때와 마찬가지로 0.05 KJ/g-U 으로 α - UO_3 생성 반응열은 사용된 분위기에 관계없이 일정하고 α - UO_3 에서 U_3O_8 생성과정을 보면 질소와 탄산가스 분위기때는 0.025 KJ/g-U 으로 흡열 반응인데 비해 수소 5 분위기의 경우 0.2 KJ/g-U 만큼 발열반응으로 나타났고 수소 100% 경우를 보면 0.24 KJ/g-U 으로 역시 발열반응인데 이는 수소 5%때의 α - UO_3 생성과 U_3O_8 생성 발열반응열을 합친 것과 같다.

무정형 UO_3 를 800 °C 까지 열처리하면 과거의 연구에서는 수소 분위기에서 A- UO_3 에서 U_3O_8 제조 과정에서 α - UO_3 를 확인하지 못했지만 [12] 본 연구결과 분위기에서 관계없이 A- UO_3 는 필히 α - UO_3 로 결정화가 먼저 일어난 다음 U_3O_8 으로 상변화가 일어나고, 수소 분위기 경우 440 °C 부터 다시 환원되어 UO_2 까지 변화된다.

Table 1.12 On-set and Maximum Peak Temperatures for Formation of α -UO₃,
 U₃O₈ and UO₂ according to H₂ Partial Pressures

(unit : °C)

$\frac{H_2}{H_2+N_2}$, vol %	α -UO ₃	α -U ₃ O ₈	UO ₃
5	425/445	480/525	560/640
10	420/440	* /485	505/575
20	415/440	* /480	480/535
50	400/442	* /472	470/520
100	400/425	* /450	450/488

* not determined

Table 1.13 Heat of Phase Change according to Various Atmospheres

(UNIT : KJ / g-U)

Phase Atmosphere	$A-UO_3 \rightarrow \alpha-UO_3$	$\alpha-UO_3 \rightarrow U_3O_8$	$U_3O_8 \rightarrow UO_2$
H ₂ (100%)	0.24		0.24
H ₂ (5%)	0.05	0.20	0.24
N ₂	0.05	- 0.025	-
CO ₂	0.06	- 0.030	-

일반적으로 ADU 는 A-UO₃로 열분해된 다음 β-UO₃로 결정화 되고 자체 환원되면 β-UO₃ 상으로 변화되며 [18,23], UN 용액을 Denitration 할 경우 역시 저온에서 열분해된 A-UO₃는 γ-UO₃로 결정화가 되는 것으로 알려져 있으나 [25], 앞서 밝혀진 바와 같이 AUC의 경우는 A-UO₃, α-UO₃, α-U₃O₈ 으로 열분해 및 자체 환원된다. 이것은 결국 최종 생성물인 Cubic 구조의 UO₂ 를 제조하는 과정은 출발물질에 따라 상당히 다른 결정구조를 가지는 중간체 들이 존재함을 알 수 있다.

각 분위기에 따라 α-UO₃ 가 생성되는 온도는 425 °C 부근에서 생성되어 445 °C 에서 최대 peak온도를 나타내는등 분위기에 관계없이 일정한 온도 에서 α-UO₃ 가 생성되는데 반해 U₃O₈ 생성의 경우 CO₂ 나 N₂ 분위기 보다 H₂ 분위기때 U₃O₈ 생성 및 최대 peak온도가 낮은데 이는 CO₂ 나 N₂ 분위기의 경우 α-UO₃ 가 자체 환원되어 U₃O₈ 으로 반응되는 반면 [27] 수소 분위기의 경우 α-UO₃ 의 표면에 수소 흡착에 의해 반응이 일어나기 때문에 U₃O₈ 생성 온도가 CO₂ 나 N₂ 분위기 보다 낮은 것으로 판단된다.

CO₂ 나 N₂ 분위기의 경우 U₃O₈ 생성시 흡열 반응이고 H₂ 분위기의 경우 발열반응을 보이고 있는데 이는 α-UO₃ 가 U₃O₈ 으로 자체 환원되는 과정은 흡열반응이나 수소 분위기 경우 α-UO₃ 표면에서 산소와 수소의 표면 반응으로 인한 H₂O 생성 때문에 발열 반응으로 나타난 것으로 판단된다. 그러므로 수소 분위기에서 α-UO₃ 에서 U₃O₈ 으로 반응할 시 실제 수소에 의한 반응열은 0.225 KJ/g-U 임을 알 수 있고 이로부터 α-UO₃ 의 표면산소가 수소 분자와 반응하여 H₂O를 생성하는데는 53.55 KJ/g-mole 산소원자의 열량을 방출하게 된다.

TG 곡선을 보면 분위기에 관계없이 계속적으로 무게감량이 나타나고 있으며 무정형에서 결정형 $\alpha\text{-UO}_3$ 으로 결정화되는 과정에서도 그 현상은 이어지고 있다. 특히 열분해되는 UO_3 matrix 내 잔유물량은 수소나 질소 분위기 때보다 탄산가스 분위기 때가 더 많이 남아 있는데 이런 현상은 앞에서 언급된 바와 같이 탄산가스 분위기에서 UO_3 matrix로 부터 구성물질인 CO_2 의 방출에 영향을 주는 것으로 판단할 수 있고 또 다른 가능성으로는 UO_3 matrix 가 비교적 높은 온도에서 질소나 수소보다 탄산가스를 더 잘 흡착하게 됨으로써 탄산가스 분위기때 잔여물이 가장 많이 남아 있는 것으로 해석할 수 있다.

[10]

UO_3 matrix 내에 남아 있는 잔유물들이 암모니움이나 탄산염으로 존재하기 때문에 이들이 분해될때 생성되는 수분이 UO_3 matrix 내에 흡수 된다. 특히 400°C 이상에서 UO_3 matrix 에 잔존하는 잔유물은 우라늄 수화물 형태든지 혹은 UO_3 matrix 내 H_2O 의 흡착된 형태로 존재하는 것으로 알려져 있는데 [6] 본 실험을 보면 CO_2 나 N_2 분위기의 경우 U_3O_8 상에 나타나기 시작하는 500°C 부근에서도 각각 $\text{UO}_3(\text{H}_2\text{O})_{0.16}$, $\text{UO}_3(\text{H}_2\text{O})_{0.08}$ 의 조성비를 갖는 것으로 TG 곡선으로 부터 예측할 수 있고 이에 반해 수소 분위기는 UO_2 상이 시작되는 440°C 을 기준할때 TG 곡선으로 부터 전혀 잔유물을 확인할 수 없었다. 그러나 현재 연구로 부터 450°C 이상에서 UO_3 및 U_3O_8 matrix 에 함유된 잔여 물량을 우라늄 산화물과 수화된 상태로 볼때 분위기에 따라 왜 차이가 나는지는 밝혀지지 않았다.

나. UO_2 생성 반응

수소 분위기에서 온도가 계속 증가하면 마지막으로 발열 peak가 나타난

다. 이것을 안정화 시킨 후 X-ray 분석 결과 UO_2 로 확인 되었고 X-ray peak 는 그림1.9-e 에 나타내었다. 그림1.15를 보면 수소농도에 따라 UO_2 가 생성되는 온도와 최대 peak온도는 수소 농도가 증가할수록 낮아지고 있으며 결과를 표1.12 에 나타내었다. 그림을 보면 수소농도에 관계없이 DTA 곡선은 비대칭으로 나타난다. 특히 수소 농도가 낮을 수록 U_3O_8 에서 UO_2 로 환원되는 과정에 여러 종류의 중간체가 존재하고 있음을 암시하고 있다[그림1.16 참조]. UO_2 생성 반응열은 수소 농도에 관계 없이 0.24 KJ/g-U 이다.

그림1.15에서 보는 바와 같이 수소 농도가 낮아질 수록 UO_2 생성온도가 높아가고 있다. 이는 U_3O_8 에서 UO_2 로 반응되는 반응속도가 수소 분압의 영향을 크게 받고 있음을 보여주는 것으로 U_3O_8 에서 UO_2 반응에 대한 수소 분압의 영향은 여러곳에서 발견된다. 특히 Le Page and Fane [18]은 반응속도가 수소 분압의 0.88 승에 비례함을 밝혔다.

U_3O_8 에서 UO_2 로 반응시 DTA peak가 매우 비대칭이고 수소 농도가 낮을 경우 그림1.16을 보면 U_3O_8 에서 UO_2 생성 과정에 여러 종류의 중간체가 존재하는 것처럼 보인다. 특히 수소 농도 5%때 중간체 가능성을 보다 쉽게 예측할 수 있다. 이와 같이 중간체가 존재할 수 있는 가능성은 U_3O_8 이 UO_2 로 반응되는 온도가 450 °C 이상이므로 이 온도에서 O/U 비에 따라 존재가능한 안정한 우라늄 산화물은 U_3O_8 , $\gamma-U_3O_8$, U_4O_9 , UO_{2+x} , UO_2 등이다. 여기서 U_3O_8 의 결정구조는 orthorhombic, $\gamma-U_3O_8$ 은 tetragonal, U_4O_9 이후 부터는 cubic phase 이기 때문에 U_3O_8 에서 UO_2 까지 환원되는 과정은 여러개의 phase가 존재할수 있는 매우 복잡한 반응구조를 갖는것으로 판단되며 그림 1.16을 보면 이를 쉽게 예견할 수 있다.

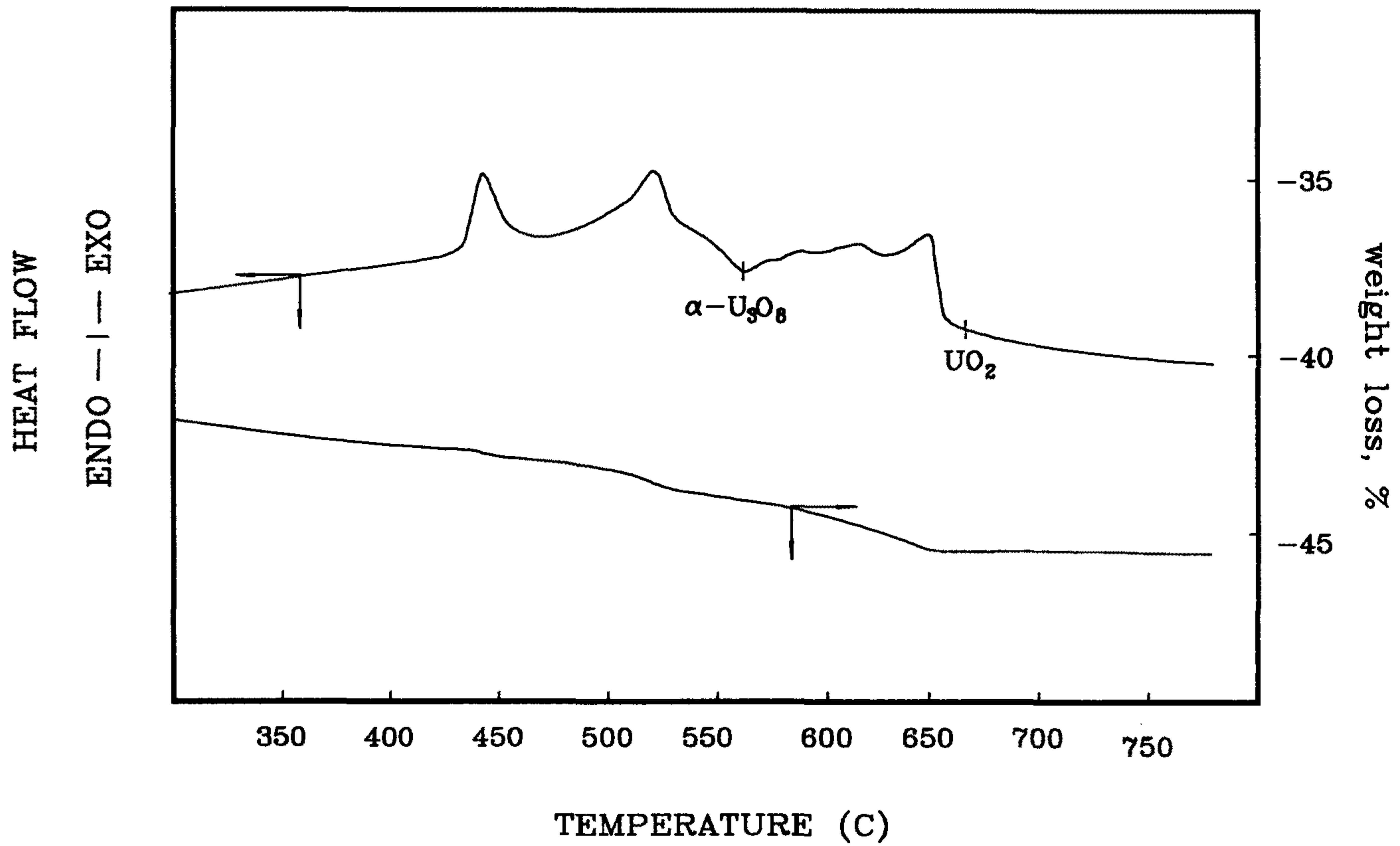


Fig. 1.16 TG and DTA Curve in 5% Hydrogen Atmosphere

(2) UO_3 의 환원 반응의 반응속도

가. U_3O_8 의 생성반응

300 °C 이하에서 열분해가 끝난 A- UO_3 는 온도가 올라가면 분위기에 관계없이 상변화가 일어나는데 이 상변화는 분위기에 관계없이 α - U_3O_8 으로 결정화가 일어난다. 이때 상변화가 일어나기 시작하는 온도는 가열속도에 따라 약간씩 다르다. 즉 앞서 이야기했듯이 가열속도가 빠르면 빠를 수록 α - U_3O_8 생성 시작온도가 높으며, 반응 완결온도 또한 높게 나타난다. 이 α - $UO_3 \rightarrow \alpha$ - U_3O_8 반응의 시작온도와 완결온도를 표1.8 에 표시 하였다. 앞장 5.1.2. 항에서 구한 방법과 같이 reaction parameter 와 mechanism 을 측정하면 다음과 같다. 즉 각각의 가열 속도에 대해 $\ln(d\alpha/dt)_i$ 의 값과 T_i 값은 표1.14 에 표시 되었다. 이들 값을 α_i 에 따라 $\ln(d\alpha/dt)_i$ vs. $(1/T_i) \times 10^3$ 를 plot 하면 그림1.17 처럼 직선이 된다. 이 직선의 기울기 ($-E/R = -11.57$)로 부터 활성화 에너지 $E = 22.98$ Kcal/mol 을 구하였다. 또한 빈도인자 (Frequency factor $A = 1.745 \times 10^7$ /min) 을 구하였다. (표1.16 참조) 그리고 반응 mechanism 은 $\alpha_i = 0.5$ 를 기준으로 한 차분치 $Z(\alpha_i / \alpha_{0.5})_{exp}$ 의 값을 그림1.17으로 부터 구하였다. 그 값은 표1.10 에 있으며 이 값을 $\ln(f(\alpha_i) / f(\alpha_{0.5}))$ 의 이론치와 비교한 master plot를 그림1.18 에 보여 주고 있다. 이 plot 으로 부터 수소 분위기에서 α - $UO_3 \rightarrow \alpha$ - U_3O_8 반응의 mechanism 은 Two-dimensional nucleation and growth (A_2) 인 $f(\alpha) = (1 - \alpha)[- \ln(1 - \alpha)]^{1/2}$ 임을 알 수 있었다. 여기서 AUC를 열분해 하여 제조된 α - UO_3 를 α - U_3O_8 으로 환원 시키는 반응에서 Reaction parameter 인 E_a 와 A 값 그리고 반응 mechanism 은 아직 보고된 바가 없다.

Table 1.14 The Values of $\ln (d \alpha / dt)$ and T^{-1} for the Conversion Degree (α) of the Reduction Reaction of $\alpha\text{-UO}_3$ to U_3O_8 according to Heating Rates ($^{\circ}\text{C}/\text{Min.}$)

H.R	2 $^{\circ}\text{C}$		5 $^{\circ}\text{C}$		7.5 $^{\circ}\text{C}$		10 $^{\circ}\text{C}$	
α	$T^{-1} \times 10^3 \ln(d \alpha / dt)$	$\ln(d \alpha / dt)$	$T^{-1} \times 10^3 \ln(d \alpha / dt)$	$\ln(d \alpha / dt)$	$T^{-1} \times 10^3 \ln(d \alpha / dt)$	$\ln(d \alpha / dt)$	$T^{-1} \times 10^3 \ln(d \alpha / dt)$	$\ln(d \alpha / dt)$
0.1	1.548	-2.844	1.497	-1.926	1.479	-1.785	1.458	-1.472
0.2	1.541	-2.298	1.491	-1.533	1.471	-1.328	1.448	-1.112
0.3	1.537	-2.017	1.486	-1.337	1.465	-1.121	1.442	-0.931
0.4	1.534	-1.888	1.482	-1.242	1.461	-1.027	1.437	-0.842
0.5	1.531	-1.844	1.478	-1.229	1.457	-1.004	1.432	-0.823
0.6	1.529	-1.867	1.475	-1.283	1.452	-1.048	1.428	-0.859
0.7	1.525	-1.994	1.471	-1.430	1.448	-1.167	1.424	-0.949
0.8	1.522	-2.213	1.466	-1.756	1.443	-1.439	1.419	-1.148
0.9	1.517	-2.623	1.457	-2.349	1.434	-1.998	1.410	-1.647

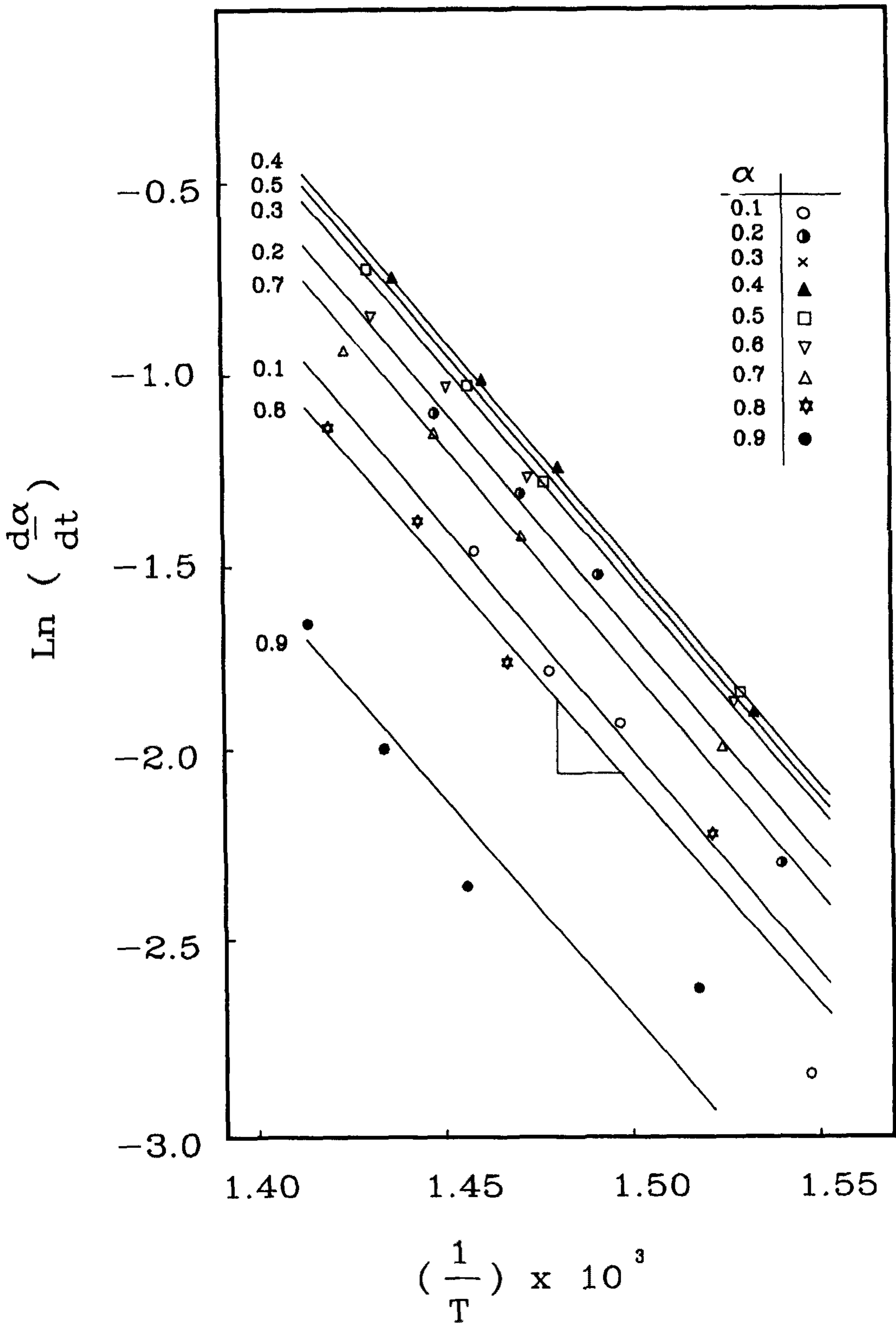


Fig. 1.17 Plot of $\ln (d\alpha/dt)_i$ vs. $1/T_i$ for Each α_i of the Reduction Reaction ($UO_3 \rightarrow U_3O_8$) OF AUC in the 100% Hydrogen Atmosphere

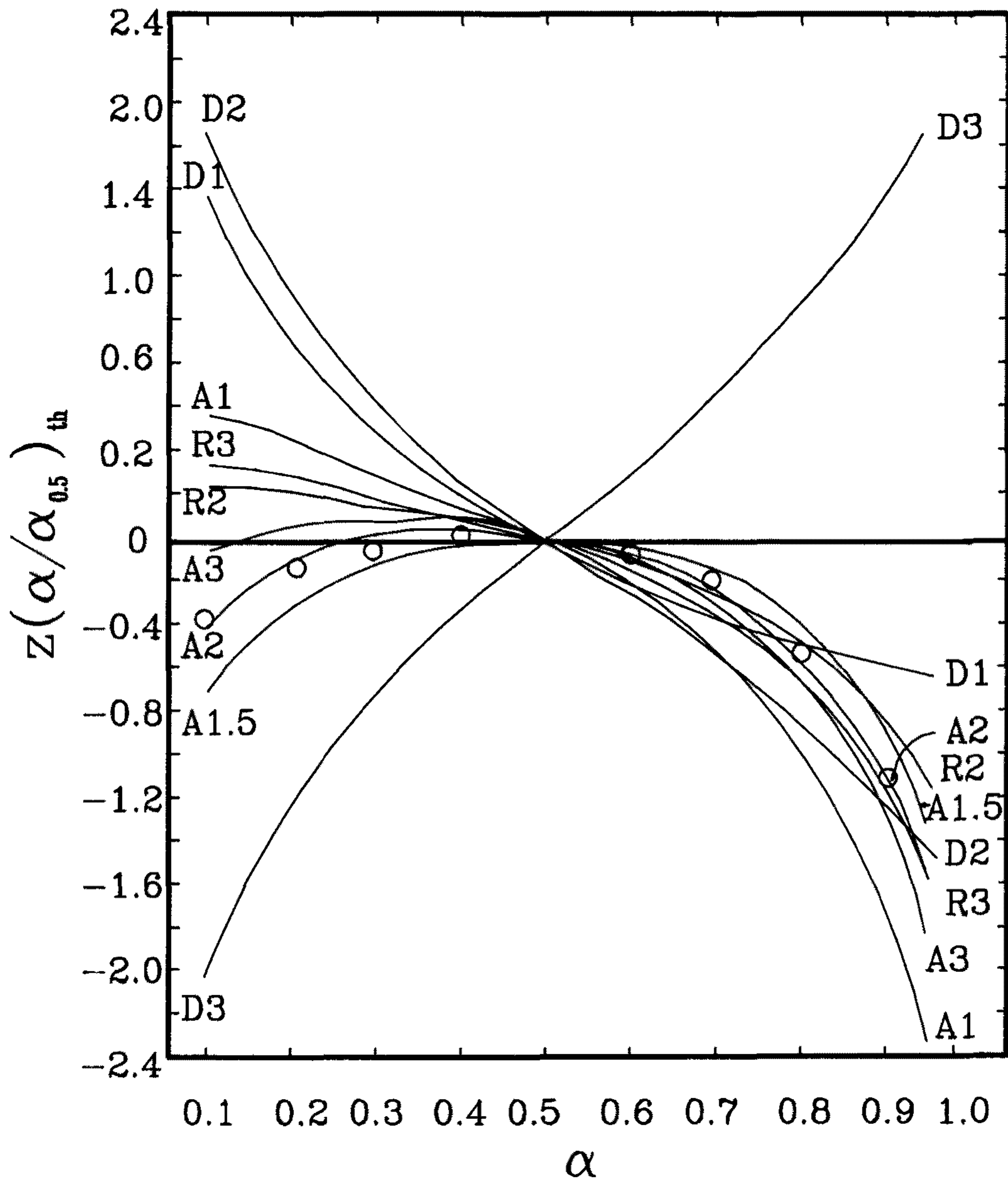


Fig. 1.18 The Master Curves $z(\alpha_i/\alpha_{0.5})_{th}$ of Different Solid Reaction Mechanism and $z(\alpha_i/\alpha_r)_{exp}$ of the Reduction Reduction ($UO_3 \rightarrow U_3O_8$) of AUC in the 100% Hydrogen Atmosphere

나. UO_2 의 생성 반응

100 % 수소 분위기에서 온도를 계속 증가 시키면 그림1.14 에서 볼 수 있듯이 마지막으로 발열 peak가 나타난다. 이것을 안정화 시킨 후 X-ray 분석 결과 UO_2 로 확인되었다. 그림을 보면 DTA 곡선은 비대칭으로 나타난다. 이것은 앞서 이야기 했듯이 수소농도가 낮을 수록 U_3O_8 에서 UO_2 로 환원되는 과정에 여러 종류의 중간체가 존재함을 암시하고 있다. (그림1.16 참조). 100% 수소 분위기에서 U_3O_8 으로부터 UO_2 로 환원 반응의 반응시작 온도와 종결 온도는 표1.8 에 표시하였다. 앞에서 구한 방법과 같이 Reaction parameter 와 Mechanism 을 측정하면 다음과 같다.

각각의 가열 속도에 대해 $\ln(d\alpha/dt)_i$ 의 값과 T_i 값은 표1.15 에 표시되었다. 이들 값을 α_i 에 따라 $\ln(d\alpha/dt)_i$ vs $(1/T_i) \times 10^3$ 를 plot 하면 그림1.19 처럼 직선이 된다. 이 직선의 기울기 ($-E/R = -15.42$) 로부터 활성화 에너지 $E_a = 30.63$ Kcal/mol을 구하였다. 또한 빈도인자 $A = 2.314 \times 10^{12}$ /min 를 구하였다. (표1.16 참조) 그리고 반응 mechanism은 $\alpha_r = 0.1$ 을 기준으로한 차분치 $Z(\alpha_i / \alpha_{0.1})_{exp}$ 의 값을 그림1.19으로부터 구했다. 그 값은 표1.10에 있으며 이 값을 $\ln(f(\alpha_i) / f(\alpha_{0.1}))$ 의 이론치와 비교한 master plot를 그림1.20에 보여주고 있다. 이 plot 으로부터 수소 분위기에서 $\alpha-U_3O_8 \rightarrow UO_2$ 반응의 mechanism 은 N-order 로 즉 $f(\alpha) = (1-\alpha)^{0.27}$ 로 밝혀졌다. 기존의 환원 반응의 속도론에 대해 보고된 결과와 비교하여 보면 출발 물질이 다르지만 비슷한 E_a 을 가지고 있음을 알 수 있었다.

Table 1.15 The Values of $\ln (d\alpha/dt)$ and T^{-1} for the Conversion Degree (α) of the Reduction Reaction of U_3O_8 to UO_2 according to Heating Rates ($^{\circ}C/Min.$)

H.R	2 $^{\circ}C$		5 $^{\circ}C$		7.5 $^{\circ}C$		10 $^{\circ}C$	
α	$T^{-1} \times 10^3 \ln(d\alpha/dt)$	$\ln(d\alpha/dt)$	$T^{-1} \times 10^3 \ln(d\alpha/dt)$	$\ln(d\alpha/dt)$	$T^{-1} \times 10^3 \ln(d\alpha/dt)$	$\ln(d\alpha/dt)$	$T^{-1} \times 10^3 \ln(d\alpha/dt)$	$\ln(d\alpha/dt)$
0.1	1.383	-4.47	1.334	-3.48	1.297	-3.02	1.294	-2.90
0.2	1.356	-3.98	1.310	-3.12	1.275	-2.68	1.268	-2.52
0.3	1.337	-3.73	1.293	-2.91	1.259	-2.49	1.251	-2.31
0.4	1.325	-3.55	1.278	-2.75	1.246	-2.35	1.236	-2.15
0.5	1.313	-3.41	1.266	-2.61	1.234	-2.21	1.223	-2.00
0.6	1.303	-3.29	1.255	-2.49	1.224	-2.09	1.212	-1.87
0.7	1.294	-3.19	1.246	-2.39	1.214	-1.98	1.204	-1.78
0.8	1.286	-3.14	1.238	-2.32	1.206	-1.92	1.195	-1.73
0.9	1.279	-3.20	1.230	-2.36	1.198	-2.04	1.187	-1.87

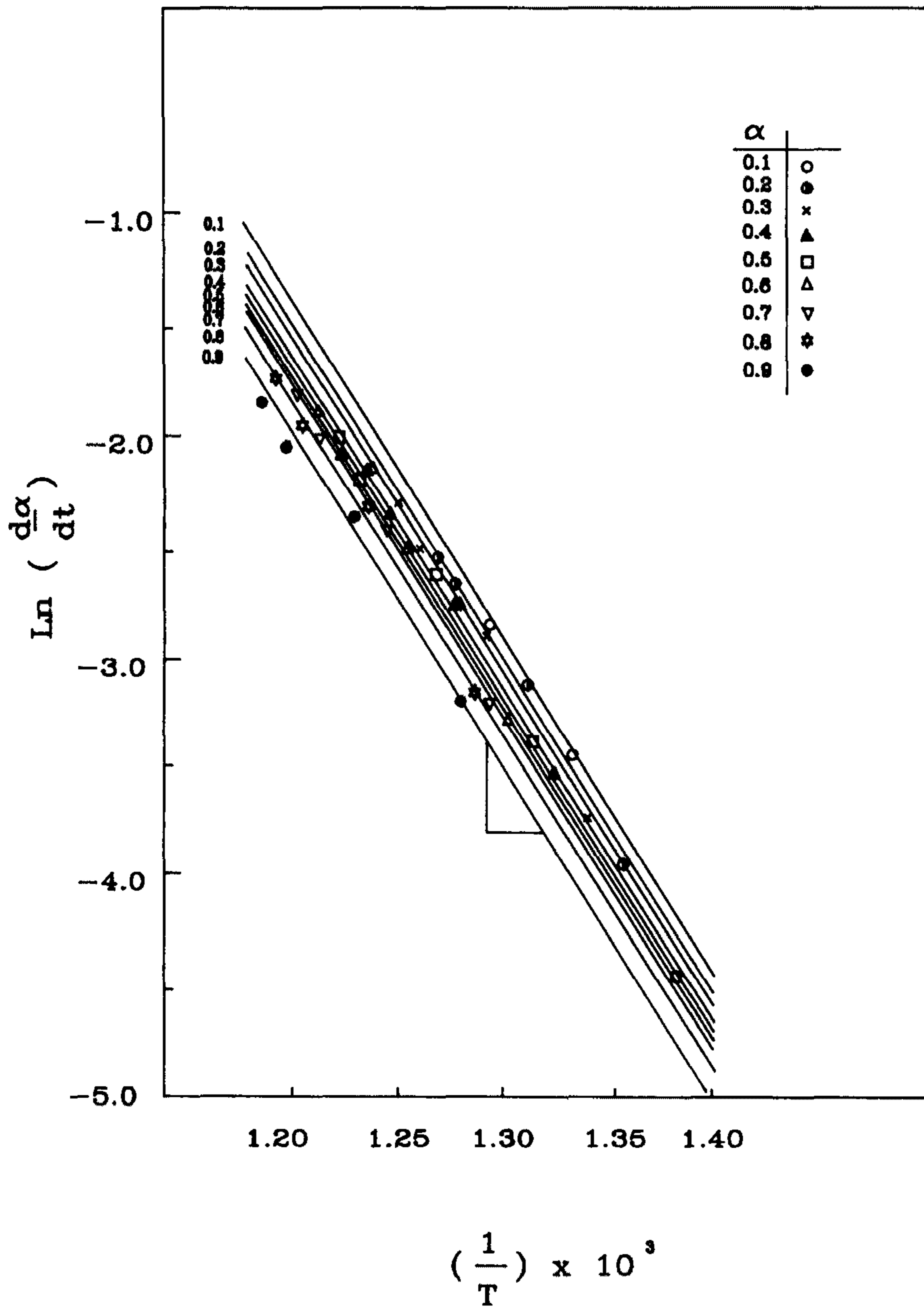


Fig. 1.19 Plot of $\ln (d\alpha/dt)_i$ vs. $1/T_i$ for Each α_i of the Reduction Reaction ($U_3O_8 \rightarrow UO_2$) OF AUC in the 100% Hydrogen Atmosphere

Table 1.16 Analysis Results of Activation Energy, Frequency Factor and Reaction Mechanism for Each Reaction Step from AUC to UO₂

Reaction step	slop (-E/R)	activation energy (E) kcal / mol	Frequency Factor (A)	mechanism
AUC → A-UO ₃	- 8.48	16.85 kcal / mol	1.270X10 ⁸ /min	A ₃ f(α)=(1- α) [-ln(1- α)] ^{1/3}
α-UO ₃ → U ₃ O ₈	-11.5	22.98 kcal / mol	1.745X10 ⁷ /min	A ₂ f(α)=(1- α) [-ln(1- α)] ^{1/2}
U ₃ O ₈ → UO ₂	-15.4	30.63 kcal / mol	2.314X10 ¹² /min	n=0.27 f(α)=(1- α) ⁿ

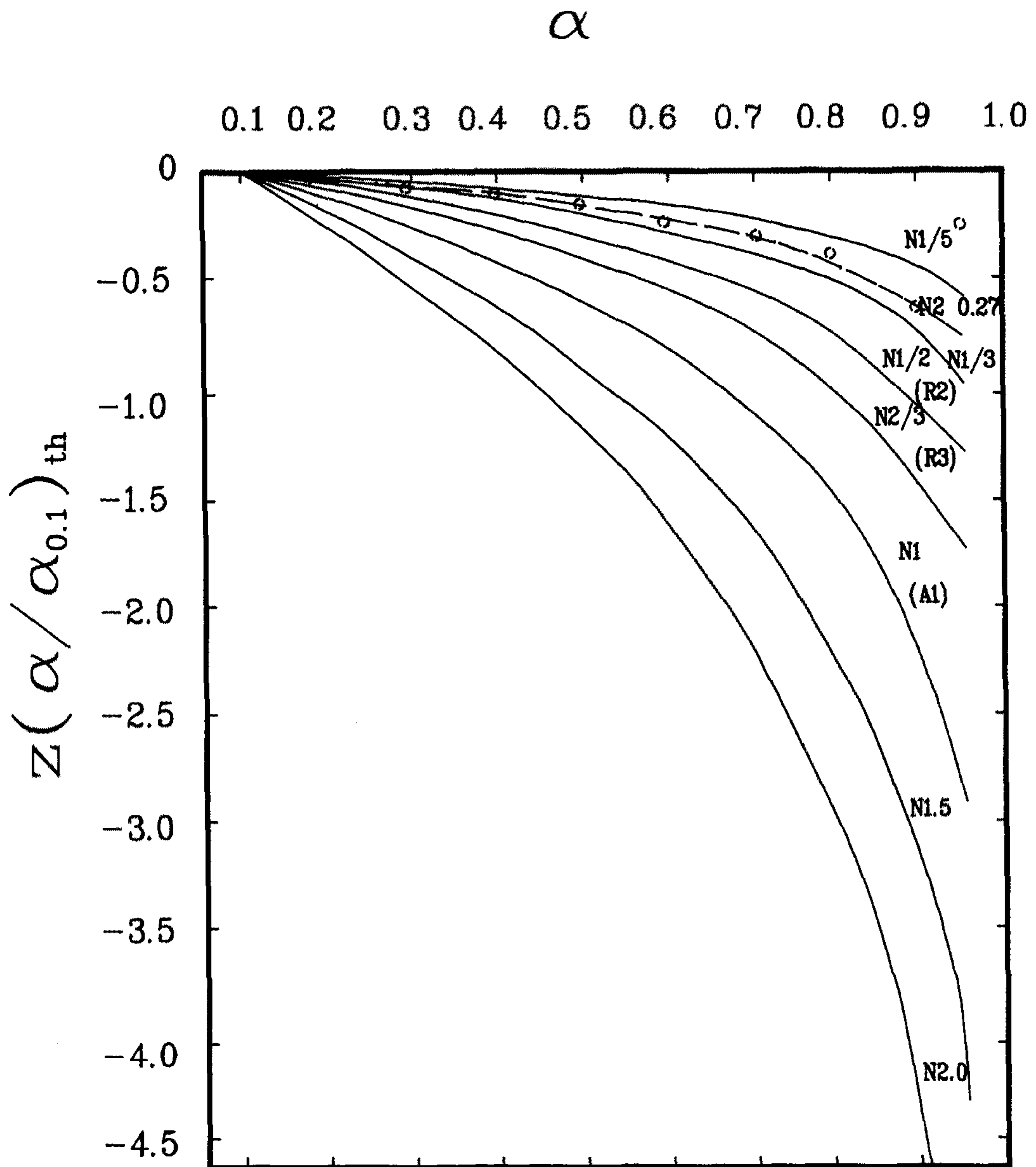


Fig. 1.20 The Master Curves $z(\alpha_i/\alpha_{0.5})_{th}$ of Different Solid Reaction Mechanism and $z(\alpha_i/\alpha_r)_{exp}$ of the Reduction Reduction ($U_3O_8 \rightarrow UO_2$) of AUC in the 100% Hydrogen Atmosphere

6. 결 론

본 연구에서는 AUC로부터 UO_2 까지의 환원반응이 진행되는 과정을 열분석기와 X-ray 회절분석기를 이용하여 상변화 및 반응 속도를 측정하였다. 그리고 실험 결과로부터 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) AUC 는 열분해시 사용된 분위기에 관계없이 $300^{\circ}C$ 부근에서 무정형을 형성한다.
- 2) 무정형 UO_3 를 계속하여 온도를 증가시키면 AUC 의 경우 사용된 분위기에 관계없이 $\alpha-UO_3$ 와 $\alpha-U_3O_8$ 을 거친다.
- 3) 수소 분위기에서 $\alpha-U_3O_8$ 의 $\alpha-U_3O_8$ 로 환원 될때 단일반응이 아닌 복합 반응이다.
- 4) 속도론 해석 방법 중 반응 Mechanism 을 구별하기 위한 새로운 Master plot 방법을 제시 하였다.
- 5) AUC 로부터 UO_2 까지 환원 반응시 각 단계별 Kinetic parameter 와 Mechanism 그리고 반응열 등이 제시 되었다.

참 고 문 헌

1. H.Assmann and M.Becker, Trans. Am. Nucl. Soc., 31 (1979) 147.
2. H.Assmann, W.Dorr, Ceramic Powder, edited by P.Vincenzini, Elsevier Sciontific Pub. Co., P.707, 1983.
3. C.S.Choi, J.H.Park, E.H.Kim, H.S.Shin, and I.S.Chang, J. Nuclear, Materials 153 (1988) 148.
4. I.S.Chang et al., in preparation (1991).
5. Bachmann et al., J.Inorg. Nucl. Chem., (1975) 753.
6. Halldahl and Sorensen, Thermochemica Acta, 29 (1979) 253.
7. Halldahl and Sorensen, Thermochemica Acta, ICTA, 80.
8. Halldahl and Nygren, Thermochemica Acta, 72 (1984) 213.
9. Halldahl J. Nuclear Materials, 126 (1984) 170.
10. Halldahl and Nygren, Thermochemica Acta, 95 (1985) 389.
11. Vlasov, et al., J.Appl. Chem. USSR, 37 (1964) 2147.
12. Halldahl and Nygren, J. Nucl. Materials, 138 (1986) 99.
13. Demarco and Mend, Thermal Analysis, 49(1962) 80.
14. Notz and Mendel, J.Inorg. Nucl Chem. 14 (1970) 55.
15. Sheila et al., Thermal Analysis, (1961) 1400.
16. Heiskala, J. Physical Chemistry, 69 (1965) 2012.
17. Berggren and Brown, Thermal Analysis, (1968) 881.
18. Le Page and Fane, J.Inorg. Nucl. Chem., 36 (1974) 87.

19. Ge Qingren and Kang Shifang, *Thermochimica Acta*, 116 (1987) 71.
20. J.Sestak and G.Berggren, *Thermochim. Acta*, 3 (1971) 1.
21. Boy-Boehme, *Thermochim.Acta*, 20 (1977) 195.
22. Criado et al., *Thermochim. Acta*, 133 (1987) 31.
23. Sato. et al., *Thermochim.Acta*, 88 (1985) 313.
24. EL-Fekey et al., *Radiochimica Acta*, 37 (1984) 153.
25. Cordfunke et al., *J.Inorg. Nucl. Chem.* 25 (1963) 553.
26. Hoekstra et al., *Proceeding of the 2nd.U.N. Conference on the Peaceful Usea of Atomic Energy, Geneva*, 28 (1958) 87.
27. Sato et al., *J.Thermal Analysis*, 30 (1985) 107.
28. Criado et al., *Thermochim. Acta*, 147 (1989) 337.

제2절 알루미늄 도핑 UO₂ 분말 및 소결체 제조

목 차

1. 서론	83
2. Al 흡착 AUC 분말의 제조	85
가. 개요	
나. 알루미늄 흡착이온들과 침전물의 특성	86
(1) 알루미늄 양쪽성 성질	86
(2) pH 에 따른 알루미늄 이온특성 및 그 변화	87
(3) 상변화의 확인	87
(4) 상변화에 따른 phase morphology	89
(5) AUC에 흡착된 Al 결정질 모양 비교	93
(6) 알루미늄 하이드록사이드의 용해도	94
(7) 알루미늄의 수화반응 및 침전속도 비교	100
다. 실험과 장치	101
(1) 모액에 따른 수산화 현상 파악	101
(2) 실험장치 구조 및 방법	104
(가) Al 흡착 AUC 의 실험조건 및 방법	104
(나) Al 흡착 AUC 의 샘플준비	106
(다) Al 흡착 AUC 반응 실험장치	108

(라) A1 원소 분석방법	110
(마) A1 원소 분석의 확립	111
(바) 시료 채취 방법의 신뢰성 확보	115
라. 흡착 계면층 특성 분석	118
(1) 분산효과 와 흡착상태의 비교.....	119
(2) A1 투입액 조건에 따른 흡착상태 변화	120
(3) A1 투입액 주입위치 선정에 따른 변화	120
(4) A1 입자 표면상태의 변화	121
(5) 흡착반응	125
3. A1 도핑 UO ₂ 분말 제조의 제조	130
가. 개요	130
나. 실험방법	130
(1) A1-도핑 UO ₂ 분말 제조 방법	130
(2) A1-도핑 UO ₂ 분말 제조 장치	132
다. UO ₂ 상태에서 A1 입자의 안정성 확인	134
(1) 고온 상태에서의 안정성	134
(2) 유동층 반응기에서의 안정성	134
4. 결 론	141

표 목 차

Table 2.1	Relationship with Solubility and Hydrolysis of Al^{3+} at 25 °C	99
Table 2.2	Comparisons with Estimated Velocity for Each Reaction According to Hydrolysis or/and Progressing Reactions of $Al_2(SO_4)_3$	101
Table 2.3	Comparisons with Settling Phenomena for Hydrous Precipitates According to a Kind of Mother Liquors	103
Table 2.4	Comparisons with Trace Concentration of Solution Contained with Aluminium Compound According to Pretreatment for Aluminium Dissolved in Solution	114
Table 2.5	Results with Decreasing for U and Al Concentration of AUC Mother Liquor According to Settling Time	116
Table 2.6	Results of Adsorbed Efficiency According to Adding Amounts and Concentration of Aluminium Dissolved in Solution	129
Table 2.7	Results of Aluminium Concentration Analysis in AUC, UO_3 , and UO_2 Phase	139

그림 목차

Fig. 2.1	Results of X-ray Diffraction Analysis of Al Adsorbed AUC Powders	90
Fig. 2.2	Results of X-ray Diffraction Analysis for Produced Al Precipitate Adding a Little More Al Component in AUC Mother Liquor with AUC Precipitation's Conditions	91
Fig. 2.3	Results of FT-IR Spectrum for Produced Hydrous Aluminium Compound in AUC Precipitation	92
Fig. 2.4	Crystalline Shape of Aluminium Hydroxide Adsorbed to AUC Crystal Surface Produced in Addition with Al(NO ₃) ₃ .9H ₂ O (AN) Dissolved in Water Acidified to pH = 1.2 ; Rod Like Type	95
Fig. 2.5	Crystalline Shape of Aluminium Hydroxide Adsorbed to AUC Crystal Surface Produced in Addition with Al(NO ₃) ₃ .9H ₂ O (AN) Dissolved Water ; Plate Like Type	96
Fig. 2.6	Results of X-ray Diffraction Analysis of Aluminium Hydrous Precipitate Produced with Adding Al Dissol- ved Solution in AUC Precipitation's Conditions	97

Fig. 2.7	Distribution with Ionic Concentrations of Hydrous α -Al(OH) ₃ (Gibbsite) Reactant (x, y) According to pH, at 25 °C, I = 1 m	
	Thick Solid Line : Total Concentration Profile of Al(III)	
	Fine Solid Line : Each Concentration Profile of Al(III)	
	99
Fig. 2.8	Mean Size of Al Hydrous Precipitate According to Al Concentration Added to AUC Mother Liquor	105
Fig. 2.9	Schematic Process Diagram for Adsorption to AUC Crystal Surface with Aluminium Dissolved in Solution	108
Fig. 2.10	Photograph of Experimental Reactor for Adsorbing with Al to AUC Crystal Surface	109
Fig. 2.11	Concentration Variations in Solution with Dispersed Particles According to Settling Time	117
Fig. 2.12	Particle Shape and Adsorption State of Aluminium Hydrous Precipitate on AUC Surface According to a Kind of Adding Solutions	122
Fig. 2.13	Adsorption Phenomena of Aluminium Particle on AUC Surface in Case of Adding to the Middle Point of AUC Precipitator with Al Dissolved in Solution	123

Fig. 2.14	Spectrum Obtained by Using ESCA According to Al Particles Located to a Depth from AUC Crystal Surface. (A) After Adding with Al Dissolved in Solution (B) After UN feeding 10 Minutes	124
Fig. 2.15	Relationships with Adsorbed Efficiency and Concentration for Adding Aluminium Compounds into AUC Precipitation	128
Fig. 2.16	Reaction Control Step for Conversion from AUC to UO ₂	131
Fig. 2.17.1	Schematic Diagram for Producing Al-Doped UO ₂ Powder	132
Fig. 2.17.2	Photograph of Experimental Equipments for Producing Al-Doped UO ₂ Powder	133
Fig. 2.18	Observed Surfaces for Confirming of Surface Separation by Conversion to UO ₃ or UO ₂ from AUC in Muffle Furnace. (Upper : 120 °C, Lower : 200 °C)	135
Fig. 2.19	Observed Surfaces for Confirming of Surface Separation by Conversion to UO ₃ or UO ₂ from AUC in Muffle Furnace. (Upper : 250 °C, Lower : 400 °C)	136

Fig. 2.20	Observed Surfaces for Confirming of Surface Separation by Conversion to UO_3 or UO_2 from AUC in Muffle Furnace. (Upper : 550 °C, Lower : 650 °C)	137
Fig. 2.21	Observation with Surface Separation of Al Particles in Conditions with Calcination or/and Reduction in Fluidized Bed Reactor	140

1. 서 론

핵연료의 밀도를 제어하기 위하여 UO_2 소결체의 소결밀도를 요구되는 정도로 제어하게 되면 그 밀도에 따라 개기공율(open porosity)도 따라 변하게 된다. 예를들면, 중수로형 핵연료의 UO_2 소결체의 소결밀도는 평균적으로 10.60 gr-U/CM^3 으로 요구되는데, 이때의 개기공율은 약 0.1 % 유지된다. 그런데, 경수로형 핵연료의 UO_2 소결체의 경우를 보면 농축도 3.5 %- U^{235} 의 농도를 갖는 소결체의 소결밀도는 중수로형 핵연료에 비해 상대적으로 낮아지므로 개기공율은 약 2 - 3 %를 유지하게 된다. 따라서, 소결체내의 개기공율은 조사(irradiation)시 발생하는 핵분열성 기체 (fussion gas) 의 방출을 쉽게 유도할 수 있기 때문에 개기공율의 제어가 중요하게 다루어진다.

지금까지 경수로형 핵연료 소결체의 개기공율을 낮추기 위한 노력으로 독일 KWU/RBU-SIMENS 에서는 UO_2 분말에 Aluminium Distearate (ADS) 분말을 혼합하여 소결체를 제조 하였는데, 이때의 개기공율은 1 % 미만으로 유지되었다. 물론, 이때의 Al 의 량은 우라늄에 대하여 100 - 200 PPM/U 정도로 인입시키면 개기공율을 충분하게 제어할 수 있기 때문에 실제로 UO_2 분말에 그 정도의 알루미늄량을 넣기 위한 UO_2 분말/ADS 의 부피비 (volume ratio) 를 가지고 보통의 분말 혼합법으로 두가지 분말의 균일도 (homogeneity)를 유지하는 것은 무척 어려운 일이다. 본 연구에서는 균일도를 보다 쉽게 유지하도록 하며 균일도를 최대로 유지하기 위한 방법으로 그

균일도의 유지면에서 최선의 방법인 공침법 (co-precipitation) 과 유사한 방법으로 알루미늄 물질을 투입함으로써 이미 독일에서 사용되었던 분말 혼합법 보다 제조공정의 단순화를 유도할 수 있다. 요즈음, 독일에서도 이에 관한 연구를 하고 있으며, 이런 방식의 도입의 타당성에 관한 좋은 결과를 얻게 되어 본 연구에서와 비슷하게 AUC 침전반응시 직접 $Al(OH)_3$ 입자를 투입하여 AUC 입자표면에 Al 입자를 흡착하고 포집시키는 제조방법을 제시하고 있다. 따라서, 본 연구에서는 AUC 제조시 $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 를 증류수에 녹여 용액상으로 AUC 침전반응 말기에 투입하여 공침전 반응의 단계에서 생성된 $Al(OH)_3$ 의 무정형 결정질 입자(알갱이)를 AUC 결정표면에 흡착시키고, 그 다음 포집(inclusion) 되도록 하여 AUC 를 UO_2 분말 제조시에 알루미늄 성분이 AUC 의 결정표면으로 부터 떨어져나오지 못하도록 하였다. 이에 대한 Al-흡착 AUC 제조방법과 Al-도핑 UO_2 분말 제조 방법에 관한 정성적, 정량적인 자료를 제시한다.

2. Al 흡착 AUC 분말의 제조

가. 개요

수화하기 쉬운 알루미늄 금속염($Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$)을 녹여 수용액층의 입자 (AUC particles) 분산상에 넣은 다음 입자-용액 계면에서 이온화(ionization), 착물화(complexation), 침전(precipitation)의 반응을 거친 알루미늄 이온 (ions)이나 콜로이드 (colloids)를 AUC 입자에 흡착 시키기 위한 연구를 수행하였다.

알루미늄 성분은 이온화된 금속이온($Al(H_2O)_6^{3+}$)이 침전성 수산화물 (hydroxide precipitate : $Al(OH)_3$, $AlOOH$ 등)로 형성되어 콜로이드 입자로 변하게 되는데 콜로이드의 하전 (charge)과 콜로이드와 용액간의 전위 (potential)에 의해 서로 응집하는 현상이 그 모액의 pH 값, 다른 화학종 (특히 NH_4^+ , CO_3^{2-})에 따라 현저히 나타나고, 또한 피흡착체(adsorbate)인 AUC 도 마찬가지로 pH 및 이온농도에 따라 성장하는 특성이 변하게 된다. 이때, 흡착대상은 흡착을 요구하는 상(phase)과 물의 친화성에 따라 흡착 특성이 나타나며, 흡착되는 알루미늄 수산화물은 대개 $[Al_6(OH)_{12}]^{6+}$ 또는 $[Al_8(OH)_{20}]^{4+}$ 인 다핵성 화합물 형태로 흡착이 이루어지기도 하고 양이온 교환과정에 의한 계면상에서 $Al(OH)^{2+}$ 와 같은 간단한 단핵성 화학종으로도 흡착이 일어날 수 있다. 이러한 알루미늄 물질은 흡착 대상인 AUC 입자 계면에서 potential-determining 이온(NH_4^+ , $[UO_2(CO_3)_3]^{4-}$)의 변화에 따라 계면에 작용하는 힘을 생성하며 이는 AUC 입자 및 알루미늄 결정 생성물의

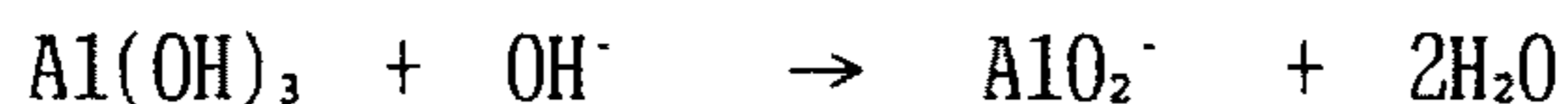
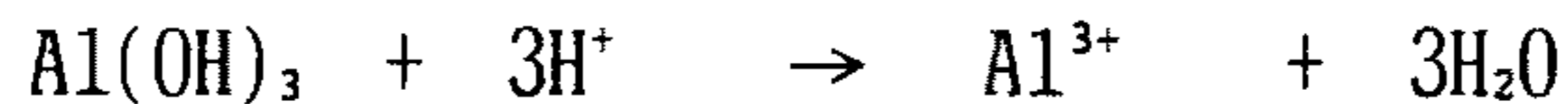
표면 전위 (surface potential) 에 의한 전기적 이중층(electrical double layer)의 흡착현상으로 발전된다.

본 실험에서는 AUC 표면에 약 0.1 ~ 0.3 μm 의 알루미늄 수산화물 입자를 붙여 경계면을 보다 느슨하지 않고 약간 포집(inclusion) 시킴으로써 쉽게 분리되지 않도록 하였고, 정상적인 AUC 침전반응시 알루미늄의 흡착효율은 약 80 %를 얻었다.

나. 알루미늄의 흡착이온들과 침전물의 특성

(1) 알루미늄의 양쪽성 성질

알루미늄은 산(acid)에 녹으며, pH=7 정도에서 수산화물로 완전히 침전하고, pH = 9 보다 큰 염기성(base)에서 녹는다. 그러므로 침전성의 수산화알루미늄(알루미늄 하이드록사이드)인 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 는 다음과 같은 성질로 작용하여 산과 염기성에 녹는 양쪽성(amphoteric) 성질을 갖는다.



그러나, 알루미늄은 암모니아수로 수산화 알루미늄으로 침전시킬 수 있으며 암모니아(NH_4OH 용액)의 량에 따라 침전량이 변한다. 이때 암모니아의 농도가 진하면 양쪽성을 가진 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 침전물은 녹게된다. 따라서, 실제의 AUC 공정내에 있는 많은 NH_4^+ 이온의 역할은 알루미늄 수산화물의 급격한 생성을 만들어낼 수 있다.

(2) pH에 따른 알루미늄 이온특성 및 그 변화

알루미늄은 수용액 속에서 $[Al(H_2O)_6]^{3+}$ 상태의 분자상 이온상태로 있거나 $Al(OH)_3$ 으로 침전 또는, AlO_2^- 이온으로 존재하고 있다는 것을 여러 연구자들에 의해 pH 변화에 따라 여러가지 변이상태로 실험적으로 입증하고 있다. 즉, $pH < 4$ 에서 Al^{3+} 이온이 지배적이며, $4 < pH < 7$ 사이에서는 $Al(OH)^{2+}$ 와 $Al(OH)_2^+$ 로 이루어지며, 높은 pH 값에서 $Al(OH)_4^-$ 로 존재한다. 그러나 대개의 수용액은 $4 < pH < 7$ 에서 알루미늄 성분끼리 더 강하게 흡착이 일어나는 것으로 관측되었는데 이것은 이온 하전(ionic charge)이 클수록 표면 (adsorbate) 에 이온의 흡착이 강하다는 Schulze - Hardy 법칙과 불일치 하지만, valance +3 이상에서 시작한 알루미늄 종(species)은 $4 < pH < 7$ 에서 가장 유력한 형태로 $[Al_8(OH)_{20}]^{4+}$ 가 제안되었다 [1]. $pH > 7$ 에서는 $Al(OH)_4^-$ 가 존재한다.

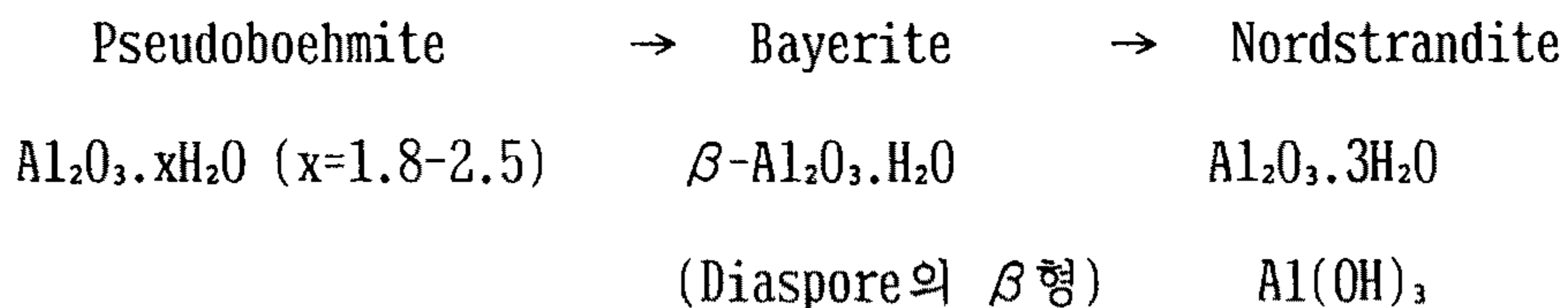
(3) 상변화의 확인

Hirata 등[2]의 연구에 의하면 $pH < 9.1$ 에서의 생성물은 무정형 알루미늄 수산화물 (amorphous aluminium hydroxide) 이었고, pH 값이 9.5로 증가할 때 bayerite 로 관측하였다. 그 량은 pH 값이 9.5에서 10.4로 증가함에 따라 증가하였다. 물론, pH 값이 9.5에서 bayerite 가 주된 상(phase)이 아니며 pH 값이 10.4로 상승함에 따라 pseudoboehmite 보다 많았다. 이것은 pH 값이 8.3 - 9.5 사이에서 다량의 pseudoboehmite 가 용액 속의 토포 화학 반응(topochemical reaction)를 진행 시키는 것을 암시한다.

알루미늄 수산화물의 무정형 결정화 변형에 있어서 수용액 내에 충분히 높은 OH^- 농도 ($pH > 7$)는 일반적으로 OH^- 이온에 의해 물분자 교환을

제어하기 위해 적용 된다. 이것은 $Al_2O_3-H_2O$ 계의 숙성계 (aging system) 에서 $Al(OH)_3$ 결정성 침전현상의 결과로 결론지어진다. 토포 화학 변화는 알루미늄 이온 주위의 물분자를 교환하는 것보다 오히려 토포 화학적으로 OH^- 이온과 다른 OH^- 이온이 반응 할 것인지 아닌지를 판단하기 위해서 설명된 것이고, pseudoboehmite [$Al_2O_3 \cdot xH_2O$, $x = 1.8 - 2.5$] 형성과정으로써 제안된 것이다. Pseudoboehmite 는 bayerite ($\beta-Al_2O_3 \cdot H_2O$) 와 nordstrandite [$Al(OH)_3$; $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ 또는 $Al(OH)_3$] 로 바뀐다. 만일, 이것이 $pH > 7$ 의 모액하에 있다면 pH 값과 온도의 증가는 그들의 변형은 가속 시킬 것이다. 항상 bayerite 가 Al-trihydroxide의 초기 결정상으로써 존재할때 bayerite 는 높은 pH 용액에서 숙성시키면 nordstrandite 로 변형 된다. 그러나 Hirata (2)는 nordstrandite 가 $pH = 10.9$ 보다 큰 값에서 존재한다고 하였다.

이와같은 결과와 비교하여 볼때 본 연구에서 $pH = 3.5$ 정도의 알루미늄 수용액을 AUC 모액에 투입하여 AUC 입자표면에 흡착된 알루미늄 수산화물의 형태는 Fig. 2.1 과 같이 X-선 회절분석 하였는데, Al 의 양이 너무 적게 함유하고 있어서 신뢰도는 낮지만 그 종의 대부분은 $Al(OH)_3$ 으로써 생성물은 다음과 같은 과정을 거쳐 생성된 nordstrandite 로 보여진다.



이때, Fig. 2.1 은 AUC 결정상에서 얻어진 XRD 결과이기 때문에 이런 피크(peak)의 상태에서는 확인이 어려워 Fig. 2.1 의 X-선 회절분석결과와 여러가지 알루미늄 성분의 X-선 회절각 및 강도에 대한 자료를 비교하여 얻어진 결론이다. 이와같이 AUC 입자에 흡착된 Al 성분의 양이 너무 적어 생성물질의 형태를 명확히 밝혀 보고, 분석에 보다 신뢰성 있는 자료를 위하여 AUC 침전 모액속에서 보다 많은 양의 알루미늄 용해액을 투입하여 Al 침전 생성물을 만들어 Fig. 2.2의 X-선 회절 분석 및 Fig. 2.3의 FT-IR 스펙트럼 분석을 시도하였다. Fig. 2.2 의 X-선 회절분석결과는 전형적인 무정형 결정의 양상을 나타내어 그 결과를 해석하는데 어려움이 많다. 그래서 FT-IR 스펙트럼을 분석한 결과를 보면 결정수가 흡수하는 주파수 영역은 4333 CM^{-1} 부근으로써 Fig. 2-3 에서 관측되어 그것은 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 의 OH 로 보여지며 이는 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 의 구조를 가진 물질로 보여진다. 따라서, 수용액 내에서 AUC흡착전에 존재하는 알루미늄 수산화물의 형태는 AlOOH 이며, 이는 앞서 제안되었던 다른 여러 연구결과와 비교하여 볼때 AUC 모액내에서 생성된 형태는 $\gamma\text{-AlOOH}$ 로 사료된다.

(4) 상변화에 따른 phase morphology

알루미늄 이온이 녹아있는 용액상이 처음 침전되면 상온 이하에서 수화 상태의 amorphous aluminium hydroxide 인 $\gamma\text{-AlOOH}$ 를 생성한다. 만일 그 상태에서 오래 방치하면 $\gamma\text{-AlOOH}$ 는 $\alpha\text{-AlOOH}$ 또는 $\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$ 으로 상변화를 하고, $\sim 400\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 숙성시키면 $\gamma\text{-AlOOH}$ 결정은 성장하고 흡착된 H_2O 성분을 잃어 버린다. 그러므로 수화된 무정형 상태의 알루미늄 수산화물은 $\gamma\text{-AlOOH}$, $\alpha\text{-AlOOH}$, $\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$ 의 혼합물일 것이다.[3]

*** RESULTS OF 2nd SEARCH MATCH ***

Sample Name : S-34.AUC (File name : DR11E100)

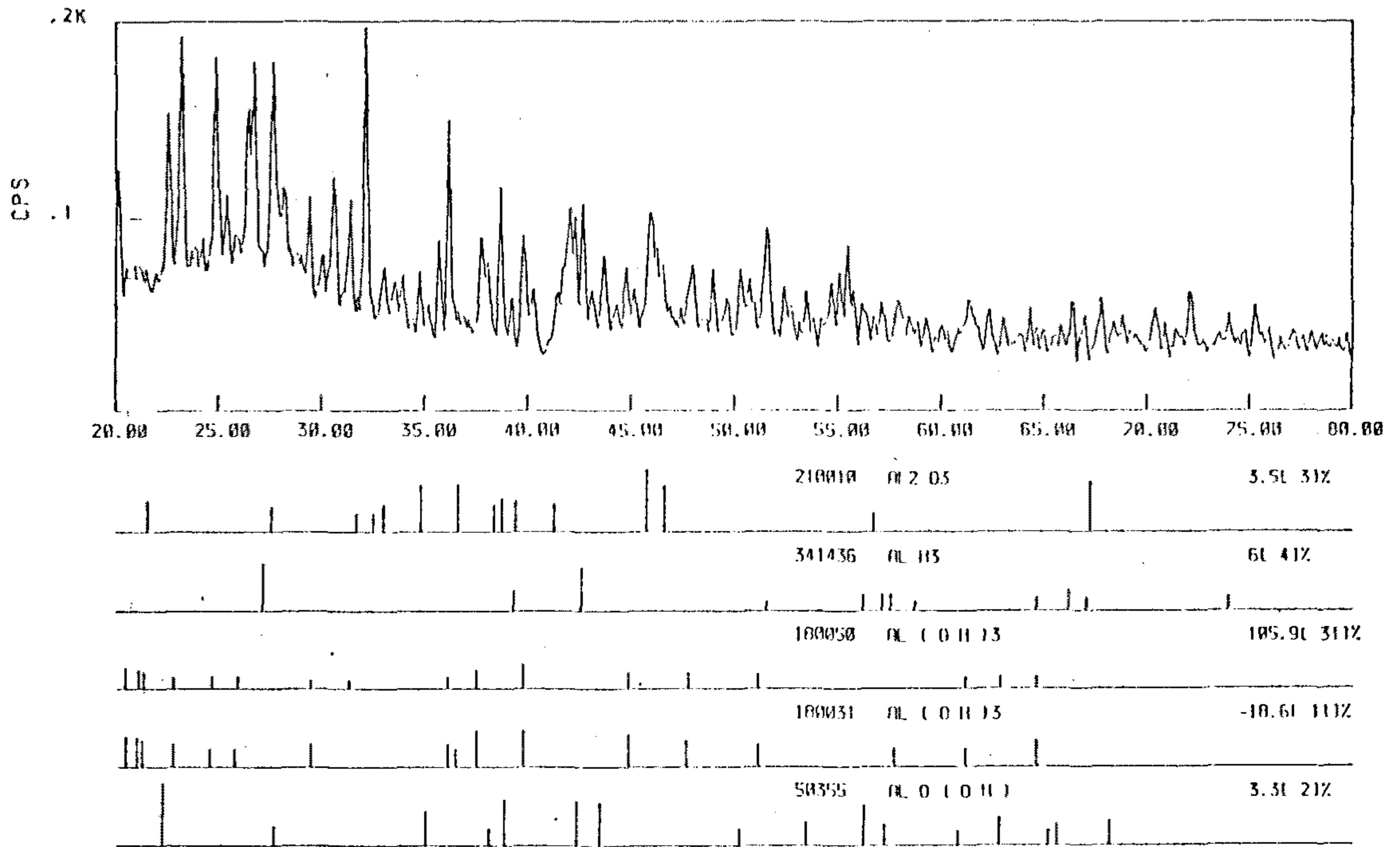


Fig. 2.1 Results of X-ray Diffraction Analysis of Al Adsorbed AUC Powders

Sample Name : FILT-AL

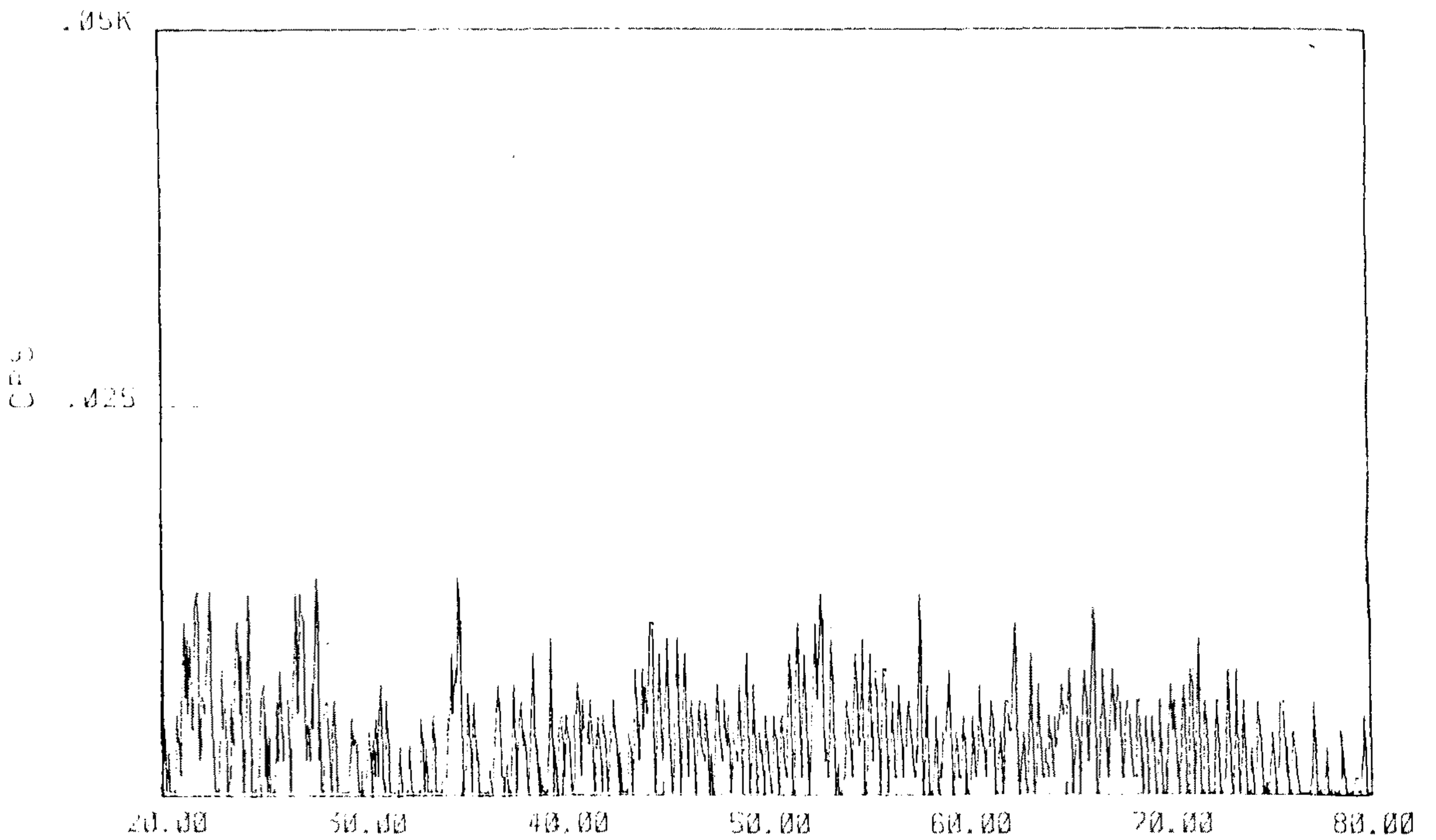


Fig. 2.2 Results of X-ray Diffraction Analysis for Produced Al Precipitate Adding a Little More Al Component in AUC Mother Liquor with AUC Precipitation's Conditions

BOMEM
MICHELSON SERIES

Res : 4.00 cm-1

#Scans : 20

Date : June 12, 1991

Time : 11hr-34min-10sec

Description:

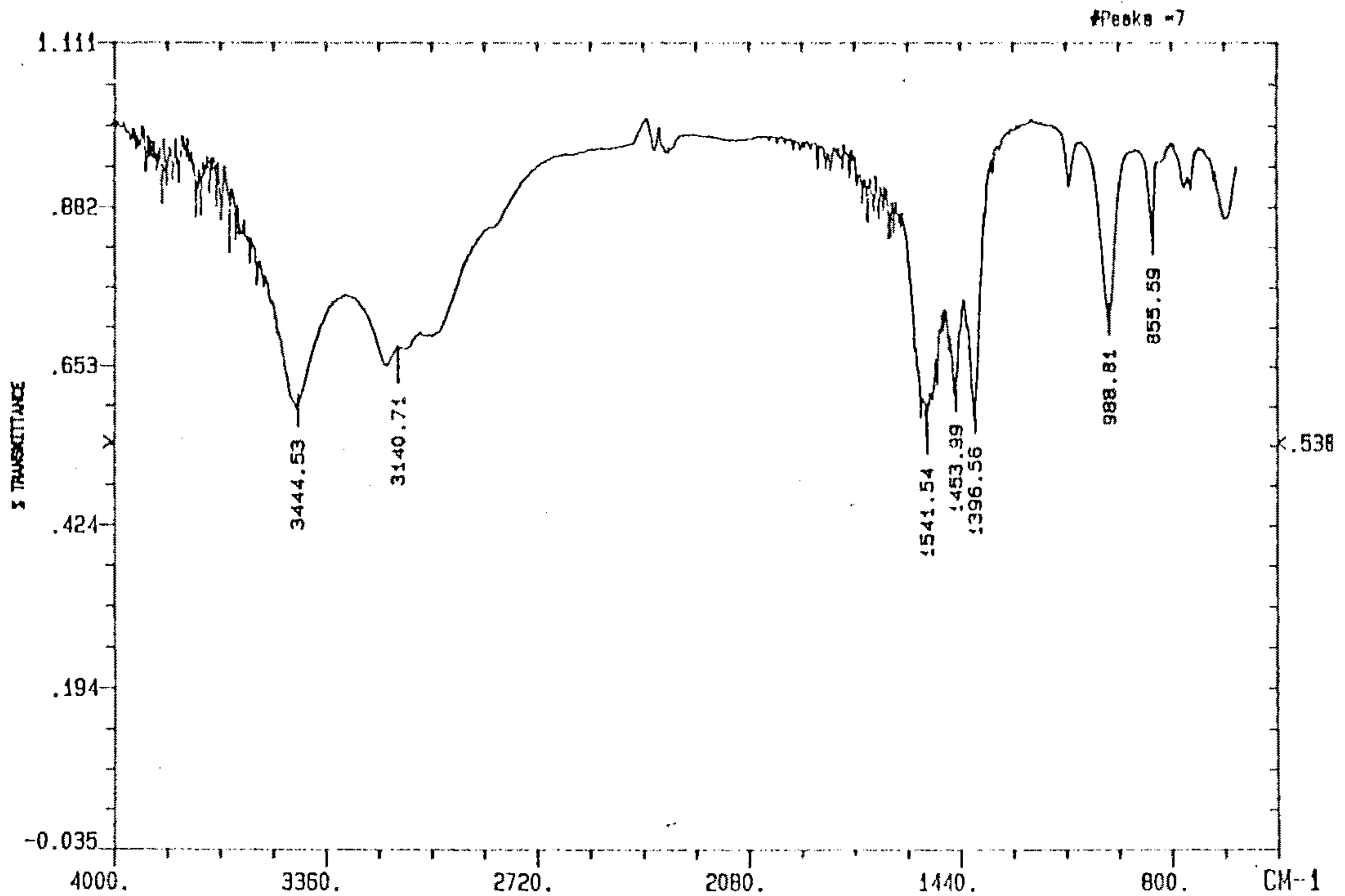


Fig. 2.3 Results of FT-IR Spectrum for Produced Hydrrous Aluminium Compound in AUC Precipitation

콜로이드 입자모양은 25 ° C, pH = 8.3 에서 바늘모양의 결(약 50 nm 길이)을 갖고 있는 pseudoboehmite (γ -Al(OH)₃) 즉 boehmite 의 거치른 결정 형태으로써 Al₂O₃·xH₂O (x=1.8-2.5) 인 것으로 알려진 구조를 얻을수 있다. 그리고, pH = 10.4 에서 bayerite는 plate-like irregular particle (약 50-100 nm) 모양을 얻는다. 이들은 모두 아주 응집성이 커서 그물 모양의 pseudoboehmite 로 상대적으로 800 - 1000 nm 의 일정한 크기로 구형인 경향이 있다. 그러나, bayerite 는 일반적으로 100-700 nm 크기로 수지상(dendritic)으로 불규칙하며 자연상에서 일어나지 않고 80 ° C 이하와 어떤 알칼리성의 조건하에서 생성된다.[4]

(5) AUC에 흡착된 Al 결정질 모양 비교 (Al 투입액 조건 변화)

바늘 모양의 pseudoboehmite 는 60-100 ° C, pH < 8.3 에서 생기고, bayerite 는 pH > 9.5 에서 생겨 pH > 10.4 에서 급격히 생성된다. [4] 그러면 Al 투입액 조건의 변화에 따라 실제 AUC 결정 표면에 흡착된 Al 결정질의 모양을 비교하여 본다.

첫째 ; Al(NO₃)₃·9H₂O 를 증류수에 녹인 용액에 진한 질산을 첨가하여 pH= 1.2 이하로 유지한다. 이 Al 용액을 AUC 슬러리에 투입하여 AUC 결정 표면에 흡착 / 포집된 상태으로써의 알루미늄 결정질 모양을 보면 Fig. 2-4 와 같이 길쭉한 형태를 갖고 있음을 볼 수 있다. 따라서 염기성에 투입된 Al 수용액으로 부터 nordstrandite Al(OH)₃ 가 생성 되었다더라도 투입초기에 생성된 결정질이 pseudoboehmite 임을 반영해주는 것이다.

들재 ; $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (AN) 을 UN 용액에 직접 녹인 상태의 용액을 알루미늄 투입액으로 사용하였는데, 이때의 pH 는 약 0.1 의 매우 산도가 낮은 경우로 앞의 AN 을 증류수에 녹여 질산을 가하여 pH=1.2 로 유지한 경우와 비교하여 AUC 결정표면의 Al 결정질 모양은 Fig. 2.4 와 같은 형상의 결정질과 같이 길쭉한 모양을 갖고 있음을 보여 주었다.

세재 ; $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 를 증류수에 녹인 용액 (pH=3.5 정도)을 AUC 슬러리에 투입하여 AUC 결정표면에 흡착/포집된 상태로써의 알루미늄 결정질의 모양은 Fig. 2.5 와 같이 둥글고 거친 형태를 나타내고 있다. 이것도 알루미늄 투입액이 AUC 용액 속에서 혼합 분산될때 보다 쉽게 염기성 용액과 혼합되어 곧 바로 bayerite 결정질의 형태를 유지하기 때문으로 보여진다. 이를 확인하기 위하여 Fig. 2.6 의 X-ray 회절 분석한 결과, 주로 bayerite 결정질의 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 가 얻어짐을 보여준다.

(6) 알루미늄 하이드록사이드의 용해도

앞서 언급하였듯이 보통의 알루미늄 수산화물은 두가지 형태의 결정형을 갖는데 $\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$ (gibbsite)와 $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$ (bayerite)는 alkaline aluminate 용액에서 침전으로 생성된다. 이중 gibbsite 는 상온에서 안정한 상 (phase) 이며, 더 높은 온도에서 또한 두가지의 탈수형태인 $\alpha\text{-AlOOH}$ (diaspore) 와 $\gamma\text{-AlOOH}$ (boehmite)가 나타난다. 산성용액에서 gibbsite 에 대한 가장 신빙성 있게 제시된 용해도값은 다음과 같다.



$$\log K_{s10} = 8.5 \pm 0.1$$

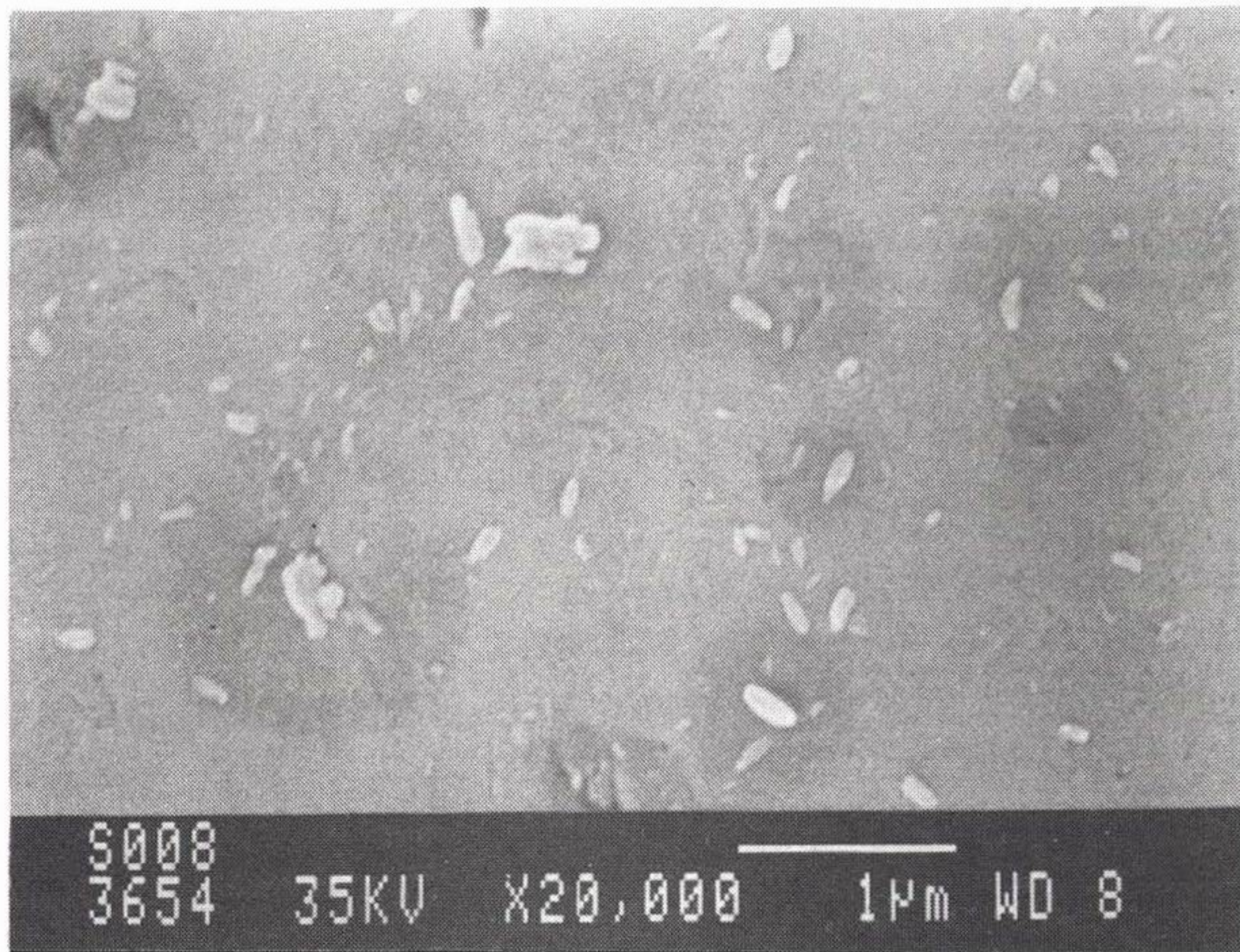


Fig. 2.4 Crystalline shape of Aluminium Hydroxide Adsorbed to AUC Crystal Surface Produced in Addition with $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (AN) Dissolved in Water Acidified to $\text{pH} = 1.2$; Rod Like Type

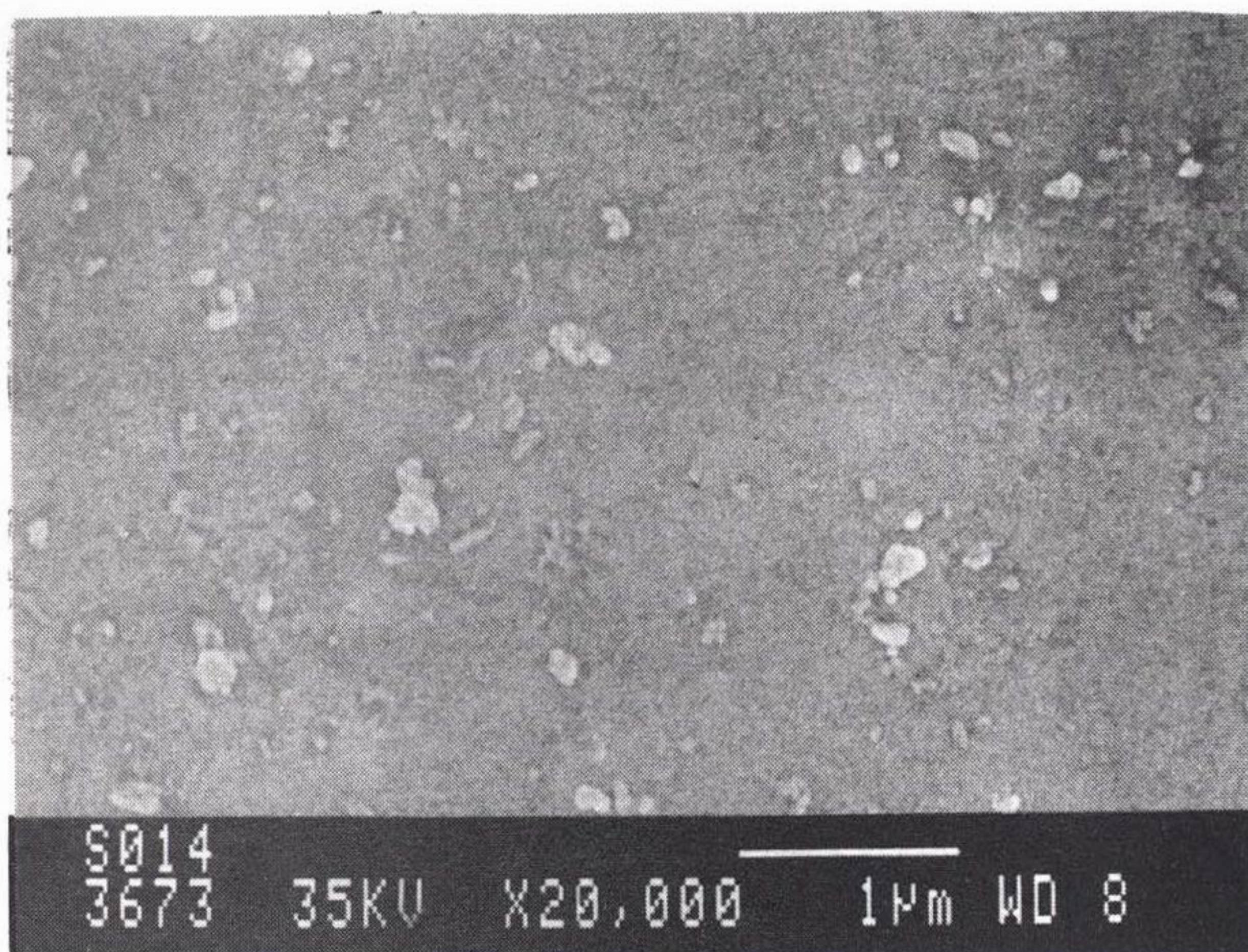


Fig. 2.5 Crystalline Shape of Aluminium Hydroxide Adsorbed to AUC
Crystal Surface produced in Addition with $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (AN)
Dissolved Water ; Plate Like Type

*** RESULTS OF 2nd SEARCH MATCH ***

Sample Name : S-19 (File name : ARB0100)

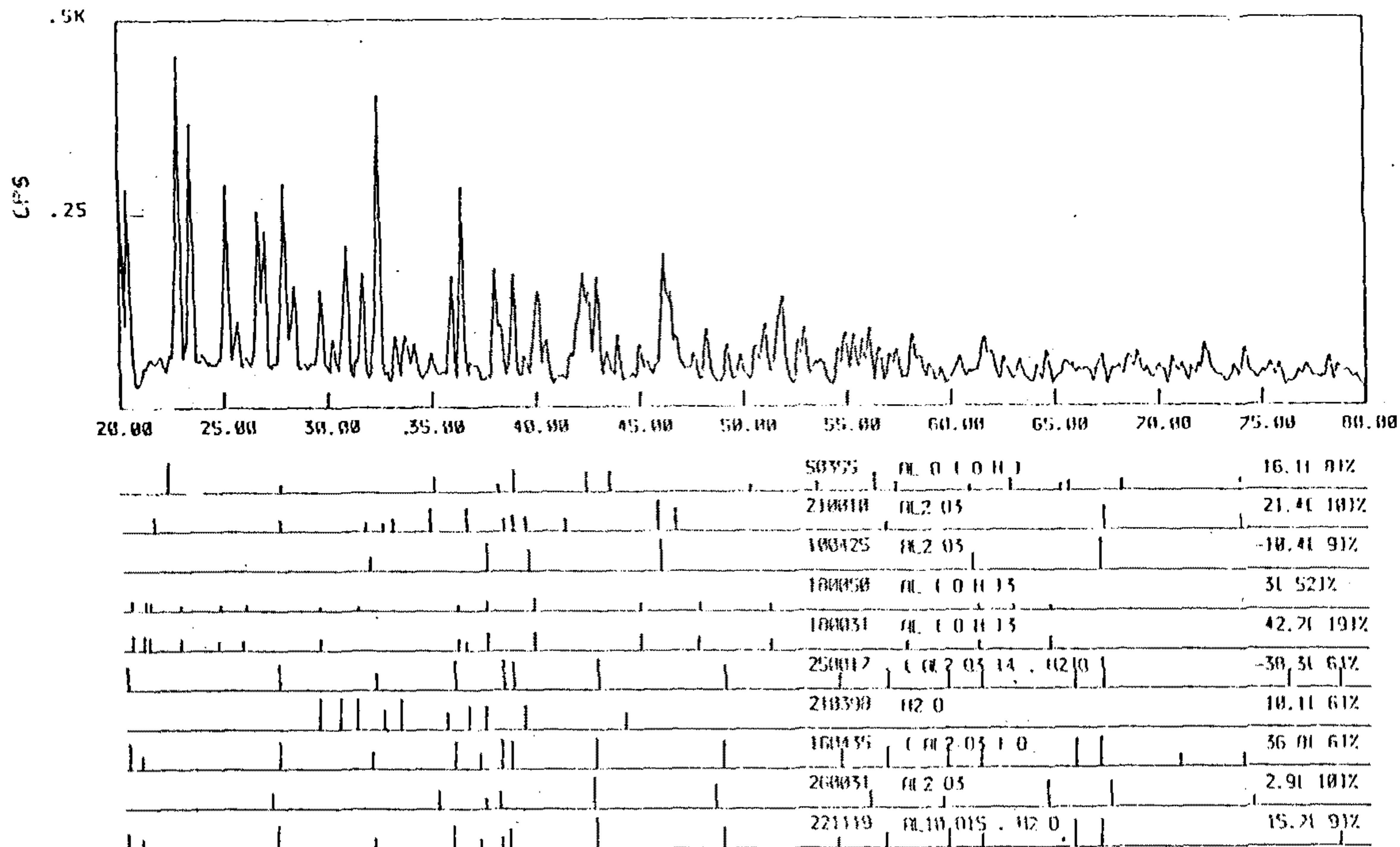
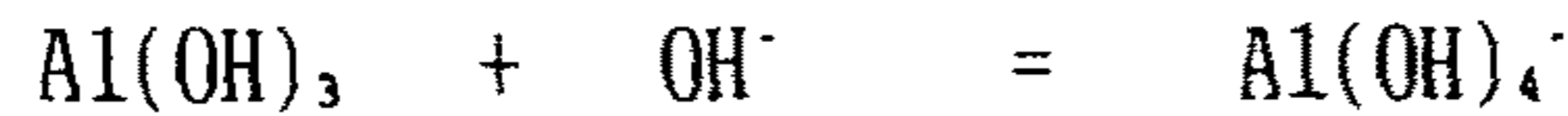


Fig. 2.6 Results of X-ray Diffraction Analysis of Aluminium Hydrous Precipitate Produced with Adding Al Dissolved Solution in AUC Precipitation's Conditions

그러나, 알칼리 용액에서 알루미늄 수산화물의 용해도는 다음과 같이 평형을 유지하며 하이드록사이드 농도에 비례한다. 즉,



이때, Al(OH)_4^- 의 평형농도상수 K_{s1} 는

$$\log K_{s14} = -14.0 \pm 3 \quad (\text{bayerite})$$

으로 측정하였고, gibbsite 의 K_{xy} (K_{s14})는 다음과 같이 측정하였다.

$$\log K_{s14} = -14.5 \pm 2 \quad (\text{gibbsite})$$

Table 2.1 은 Al^{3+} 의 수화(hydrolysis)상태에 따라서 용해도를 요약하였다. 여기서, Q_{xy} 는 수화반응에 의한 총괄 평형식이고, K_{xy} 는 총괄 생성 상수로써 용액의 이온농도 및 이온세기에 따른 수화 평형 반응 상태와의 관계를 나타내었다.

$$\log Q_{xy} = \log K_{xy} + aI^{1/2} / (1 + I^{1/2}) + b m_x$$

여기서, I 는 이온세기이고, m_x 는 금속이온 M^{z+} 의 molality 이고, a , b 는 상수이다. 한편, pH 변화에 따라 α - Al(OH)_3 로 포화상태의 용액에서 각 알루미늄종의 종류에 따라서 알루미늄 Al(III) 의 전체 이온농도를 Fig. 2.7 과 같다. Fig. 2.7 에서 보면 알 수 있듯이 pH = 3.5 이상의 포화용액 속에서 뚜렷한 형태의 수화물은 대부분 mono-nuclear 종임을 보여주며, pH = 7 근처에서 gibbsite 의 용해도는 $10^{-6.5}$ m Al(III) 으로 측정되었다.

Table 2.1 Relationship with Solubility and Hydrolysis of Al^{3+} at
25 °C (5)

Species or phase	log K_{xx}	a	b
AlOH^{2+}	-4.97	-2.044	0.52
$\text{Al}(\text{OH})_2^+$	-9.3	-3.066	0.55
$\text{Al}(\text{OH})_3$	-15.0	-3.066	0.45
$\text{Al}(\text{OH})_4^-$	-23.0	-2.044	0.36
$\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}$	-7.7	0	(0)
$\text{Al}_3(\text{OH})_4^{5+}$	-13.94	1.022	(0)
$\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}^{7+}$	-98.73	-18.40	3.55
$\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3(\text{gibbsite})$ (log Q_{s10})	8.5	3.066	-0.45

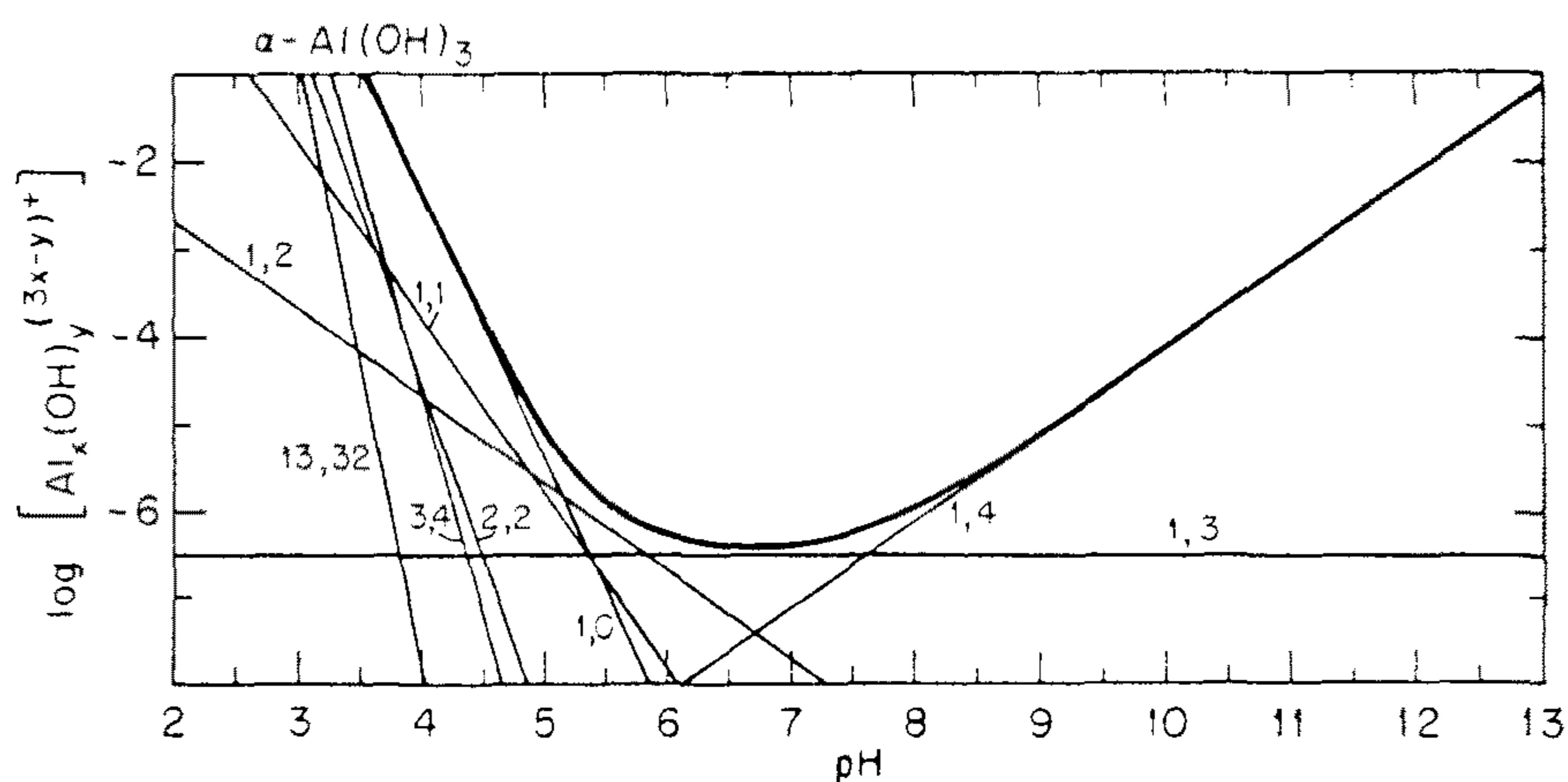


Fig. 2.7 Distribution with Ionic Concentrations of Hydrus $\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$
(Gibbsite) Reactant (x,y) According to pH, at 25 °C, I = 1 m
Thick Solid Line : Total Concentration Profile of Al(III)
Fine Solid Line : Each Concentration Profile of Al(III)

(7) 알루미늄의 수화반응 및 침전속도 비교

화학물질을 용액속에 첨가하면 분산 혼합되어 계 속에서 화학적인 분산을 고루게 하여야 하나 각기 다른 조건하에서 이온은 수화(hydrolysis)하고, 반대하전의 영역 속으로 이동하며, 서로 응겨 붙고, 침전하는 단계들을 거친다. 이때 각 수화반응단계의 현상이 일어나는데 필요한 시간을 추측한 예가 있는데 그 내용을 보면 Table 2.2 와 같다. [6]

Table 2.2 를 보면, 일단 수용액에서 침전물을 형성하기 전 알루미늄 성분끼리의 흡착도 매우 빠르게 진행됨을 알 수 있으므로 투입시에 분산 및 혼합 효과가 최대인 점을 고려하여야 함을 암시하고 있다. 궁극적으로 안정한 분산 (dispersion stable)을 지키게 하기 위해서는 두개의 표면이 인력에 의해 작용할때 그 반대 작용인 반발력을 키워 서로의 상호작용을 견제하도록 하는 것 즉, 평형조건을 유지하는 것이고, 유체역학적인 관점에서 보아 이들이 서로 응결되더라도 표면에서 바로 떨어져 나가게끔 전단력(shear force)의 장을 만드는 것이 필요하다. 아울러, 인력이 뚜렷하게 작용하는 곳에 유체의 간섭에 의한 그 진행속도를 느리게 하는것이 필요하다.

Table 2.2 Comparisons with Estimated Velocity for Each Reaction According to Hydrolysis or/and Progressing Reactions of $Al_2(SO_4)_3$

단 계	시 간
Hydrolysis	< 0.1 msec
Adsorption	1 msec
Polymerization dimers (micellization)	1 sec
Complex polymers	Al_{13} , minimum
Precipitate	1 ~ 7 sec

다. 실험과 장치

(1) 모액에 따른 수산화 현상파악

AUC 침전공정에 $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 를 녹인 용액을 투입하기 전에 앞서 제시된 알루미늄 수산화물의 여러 형태 및 흡착상황으로 보아 AUC 침전공정의 NH_4^+ , NO_3^- , CO_3^{2-} , UO_2^{2+} 등의 이온 성분이 공존해 있으므로 이들에 대한 알루미늄의 수화상태는 pH=8-10 사이에서 차이가 있을 것으로 판단되고, 또한 수화물의 크기변화 및 수화 속도변화에 영향이 미칠 것이다. 따라서, 증류수에 잘 녹는 $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 를 증류수에 바로 녹인상태의 시료와 증류수에 바로 녹인상태에서 질산을 가하여 pH = 1.2 로 만든 시료를 준비하였다.

이렇게 만든 시료를 AUC 침전 공정의 모액속에 잔존해있는 화학성분에 대응하는 다른 시료들을 준비하여 100 PPM/U 의 알루미늄 성분이 들어있는 시료를 20° C 의 여러 모액 형태의 용액에 투입해 본 결과를 보면 Table 2.3 과 같다.

Table 2.3 Comparisons with Settling Phenomena for Hydrous Precipitates According to a Kind of Mother Liquors

투입액 (100PPM/U 기준)	모액의 종류			
	NH ₄ OH pH = 9	(NH ₄) ₂ CO ₃ pH = 8.7 100 g/lit	NH ₄ NO ₃ pH = 7.2 100 g/lit	AUC 여과액 pH = 8.2
Al(NO ₃) ₃ pH = 3.5	현탁	현탁	현탁	현탁. 침전물이 쉽게 침강 않지 않음. 엉기면서 침강됨. 침강시간 : 약 60 분
Al(NO ₃) ₃ pH = 1.2	-	-	-	계속 투명하다가 현탁 해짐. 과량의 (NH ₄) ₂ CO ₃ , NH ₄ NO ₃ 를 투입한 결과 쉽게 현탁해 지고 침강후 투명정도가 아주 미소하게 맑아짐. 침강시간 : 약 6 시간

현탁액이 되지 않는 경우, 침전 모액의 pH는 Al 용해액의 낮은 pH 용액상태 투입으로 감소한다. 이러한 pH 감소로 인한 Al 침전물의 침전속도와 침전물의 응집되는 요인을 그대로 유지 시키기 위해 모액에 공통으로 존재하는 암모니아 성분이 들어 있는 염기성 용액 (NH₄OH 용액)을 첨가해 보았으나 투명한 경우는 계속 지속되었다. 그러나, 투명한 용액의 Al 농도가 100 PPM

/U 에서 400 PPM/U 으로 증가하면 현탁한 경우 침전현상이 아주 확연히 나타나고 이와 동시에 침전 응집물의 크기도 크게 증가하는 것으로 관측되었다. 만일, 교반을 하지 않으면 더욱 응집하여 스펀모양으로 변해 더욱 쉽게 침강됨을 눈으로 확인된다. ($Al(NO_3)_3$, pH=3.5 와 400 PPM/U 이면 침강시간은 약 10 분임.) 이같은 Al 침전물의 생성크기 변화를 정량적으로 확인하기 위하여 다음 실험은 ultrasonic 에 의한 혼합 조건하에서 AUC 모액에 여러 Al 용해액을 투입하였다. 그리고, 총 Al 투입량에 따라 모액내에서 생성된 침전물 및 응집물의 크기변화를 측정하는데, 먼저 Al 용해액을 준비하여 다음과 같이 AUC 모액에 투입하면서 ultrasonic 으로 혼합을 약 1 분 동안 하여 곧 바로 (약 20 초 이내) 크기를 측정한다. 준비된 용액은 다음과 같다

1번 Al 농도 : 2.685 mg-Al/ml, 총투입 Al 량 : 8.06 mg-Al, 용해액을 pH = 1.2 유지하여 AUC 모액(18 ml)에 투입한다.

2번 Al 농도 : 2.685 mg-Al/ml, 총투입 Al 량 : 2.685 mg-Al, 용해액을 pH = 1.2 유지하여 AUC 모액(18 ml)에 투입한다.

3번 Al 농도 : 2.231 mg-Al/ml, 총투입 Al 량 : 2.231 mg-Al, 용해액을 pH = 3.5 유지하여 AUC 모액(18 ml)에 투입한다.

4번 용액 : 2번 용액을 3 배 증류수로 희석하고, 약 1 분간 ultrasonic 혼합기에 넣어 분산상을 유지한 다음 곧 바로 측정을 실시한다.

5번 용액 : 3번 용액을 3 배 증류수로 희석하고, 약 1 분간 ultrasonic 혼합기에 넣어 분산상을 유지한 다음 곧 바로 측정을 실시한다.

6번 용액 : Al 농도가 2.231 mg-Al/ml 인 UN 용액을 AUC 모액 18 ml에 넣어 이 용액을 ultrasonic 에 약 1 분간 노출시키고, 이 용액을

3 배로 희석한 다음 ultrasonic 혼합기에 넣어 분산상을 유지한 다음 바로 측정을 실시한다.

위 용액이 준비되면 바로 측정을 실시 하는데, 측정되는 시점은 혼합 및 분산상 유지하고 약30초 이후 시점으로 부터 용액을 정지상태에서 실시한다. 그 실험결과는 Fig.2.8 에 나타내었다. 그 결과에서 AI농도가 높으면 침전물 및 응집물의 크기가 증가하고, 또한 AI 농도가 높아질수록 더욱 심하게 증가 하는 현상을 앞서 정성적으로 관찰되었던 사실을 입증시켜 준다. 그리고, 1, 2, 3 번 결과에 비추어 4, 5, 6 번의 희석상태에서 침전응집물의 크기는 비교적 작은 크기로 나타나는데 이것은 전체 AI 침전량이 적어서 응집량도 적어지게 되기 때문이다.

그러나, Fig. 2.8 의 크기는 AUC 모액내에 AI 용해액을 투입하고 난 뒤 모액 분산상의 혼합효과에 따라서 AI 침전물의 크기변화에 어느 정도로 응집해 가는 것인가를 현상론적으로 보여주는 것이지 실제 AUC 모액내에서 생성된 AI 의 절대적 크기를 나타내는 것은 아니다. 아울러, 각 AI 용해액 의 농도에 따라서 응집물의 평균크기(d_w)를 함께 도시 해 보았다. 위와같이 AI 용해액 투입시 AI 농도 및 량에 따라 AI 입자크기 및 응집상태의 제어에 중요한 인자로 작용할 것으로 보여진다.

(2) 실험장치 구조 및 실험방법

(가) AI 흡착 AUC의 실험조건 및 방법

실제 100 톤/년 규모의 상용공장에서 만든 AUC 슬러리를 약 900 ml 채취 하여 Fig. 2.9 , 2.10 과 같은 반응기에 넣으면서 순환펌프를 돌려 약 60° C 가 유지되면 pH 는 약 8.1 정도로 된다. 이런 상태에서 흡착시킬 여러

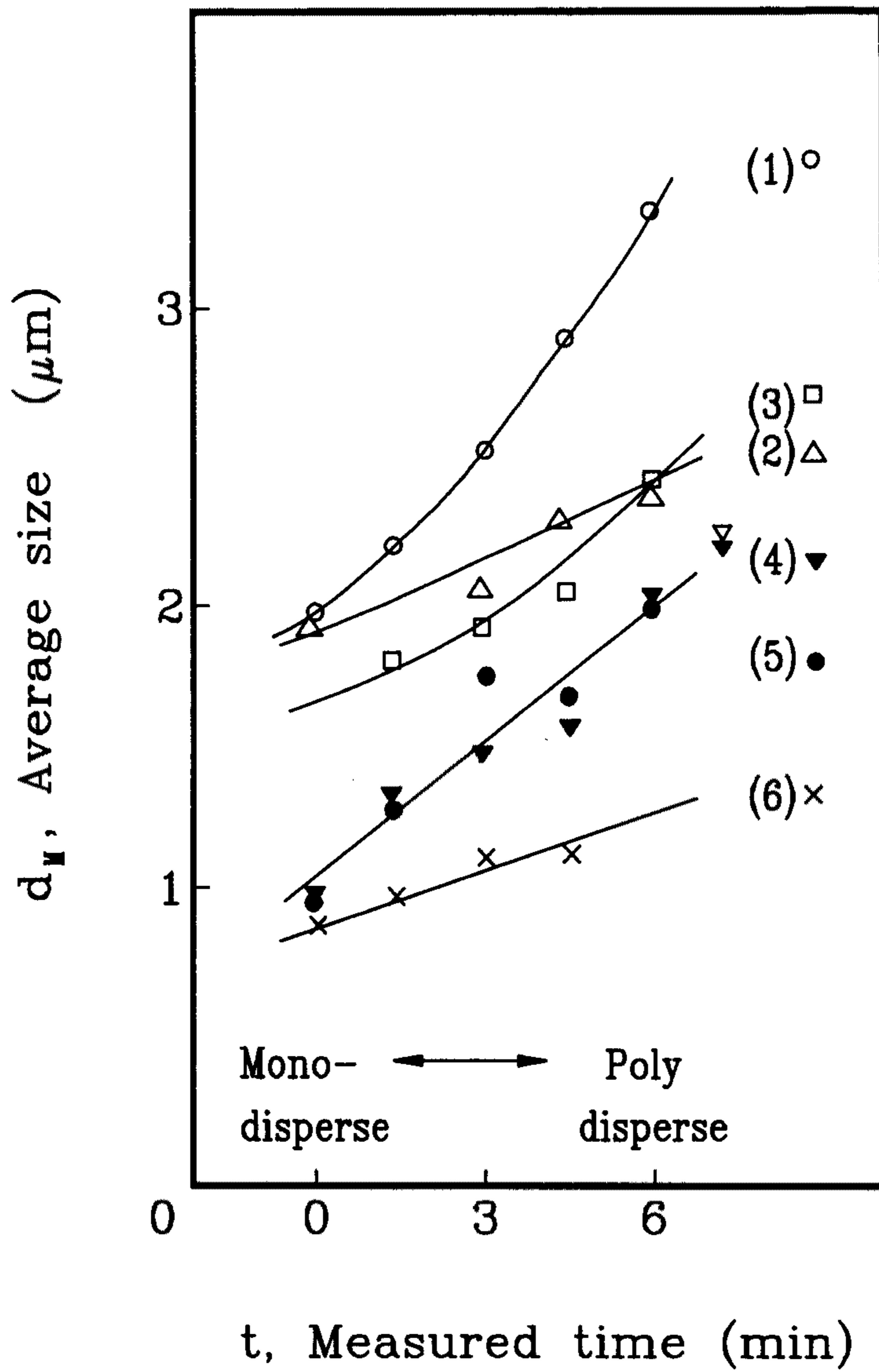


Fig. 2.8 Mean Size of Al Hydrous Precipitate According to Al Concentration Added to AUC Mother Liquor

농도의 알루미늄 시료를 주사기에 8ml 준비 (필요에 따라 그 용량을 더 첨가한다.)하고, 100 g / lit 암모늄 카보네이트(A.C.) 용액을 약 20 ml 정도 넣고 난 뒤 준비된 알루미늄 용해 시료액을 넣는다. 이때, A.C. 용액 대신 A.C. 결정 시약을 넣어도 된다.

흡착정도를 깊게 즉, 포집을 시키기 위해 A.C. 40 ml 와 Uranyl Nitrate (UN) 20 - 40 ml 를 약 1 - 2 ml/min 의 속도로 주입한다. 아울러 pH 조절 및 부족분의 NH₃ 를 보충하기 위하여 1 mole/lit 암모니아수 10 ml 를 주입하고 5 분 경과후, 2.5 ° C/min 정도로 냉각시킨다. 이때 최종 pH 는 약 8.6 - 8.9 정도이다. AUC 슬러리가 25 - 30 ° C 가 되면 반응기내의 모든 AUC 를 여과시켜 슬러리와 모액을 여과 분리시킨다.

(나) A1 흡착 AUC의 샘플 준비

- AUC 여과액에 있는 A1 분석시료의 준비

여과된 용액속에 잔존해 있는 알루미늄을 여과액속에 오래 방치 해 두면 알루미늄 및 AUC 성분이 석출되어 분석시 자료의 오차가 심하게 나타나기 때문에 먼저 여과액 부피(약 650 ml)를 재고, 60 % 질산용액의 약 80 ml 를 아주 천천히 넣으면서 혼합한 후 전체부피를 잰다. 그 다음 이 용액을 magnetic stirring 하고 약 70 ° C 가열하면서 전체 여과액의 부피를 약 150 ml 로 줄인다. 이때, 용액이 농축되면서 ADU 가 생기므로 약간의 질산용액을 첨가하여 녹이되 용액의 질산 농도가 3 - 6 N 정도 유지되도록 하고, 전체 용액의 부피를 200 ml 정도 되도록 하였다. 이 용액을 T.B.P.(30%) + CCl₄ (70%) 의 유기용매로 용매 추출하여 비흡착된 알루미늄 분석을 위한 샘플을 준비한다.

- AUC 분말에 흡착된 A1 분석시료의 준비

AUC 슬러리를 모두 여과한 후 메탄올을 여러번 세척 (4 번) 하고, 2 일 이상 대기상태에서 건조시킨다. 건조된 분말을 모두 무게를 재고, 흡착된 A1 량을 분석하기 위해 약 15 gr-AUC를 시료채취하여 500 ml 비이커에 담아 6 N 의 질산으로 약하게 가열하면서 녹인다. 이때, 시계접시를 덮어 용해 가열 하면 가열되면서 튀어나가거나 증발되는 증기를 응축시킬 수 있어 실험을 원활히 진행할 수 있다. 용액의 부피는 약 100 ml 로 최종 준비하고, 이런 용액을 모두 유기용매로 용매 추출한다. 분석시료는 용매추출된 용액 20 ml 를 준비한다.

- SEM 사진 촬영을 위한 시료의 준비

SEM 촬영 및 기기 분석들을 위해서 전체 AUC 를 메탄올에 4 번 씻어내고 건조를 2 - 3 일 동안 대기상태에서 말려 샘플링한다. 단, 가열 건조를 피하여야 AUC 분말 표면에 있는 알루미늄 입자의 흡착상태를 관찰할 수 있으므로 가능한 분말의 표면특성이 변하지 않도록 하는 것이 좋다.

(다) Al 흡착 AUC 반응 실험장치

- | | |
|--------------------------------|---|
| 1 : AUC 반응기 | 6 : Flowmeter (NH ₃ , CO ₂ 용) |
| 2 : Water bath (controller 포함) | 7 : 여과장치 |
| 3 : 순환 펌프 (220 VAC) | 8 : 진공펌프 |
| 4 : Glass 온도계 | 9 : PVC 주사기 (25 ml) |
| 5 : pH meter 및 온도지시계 | |

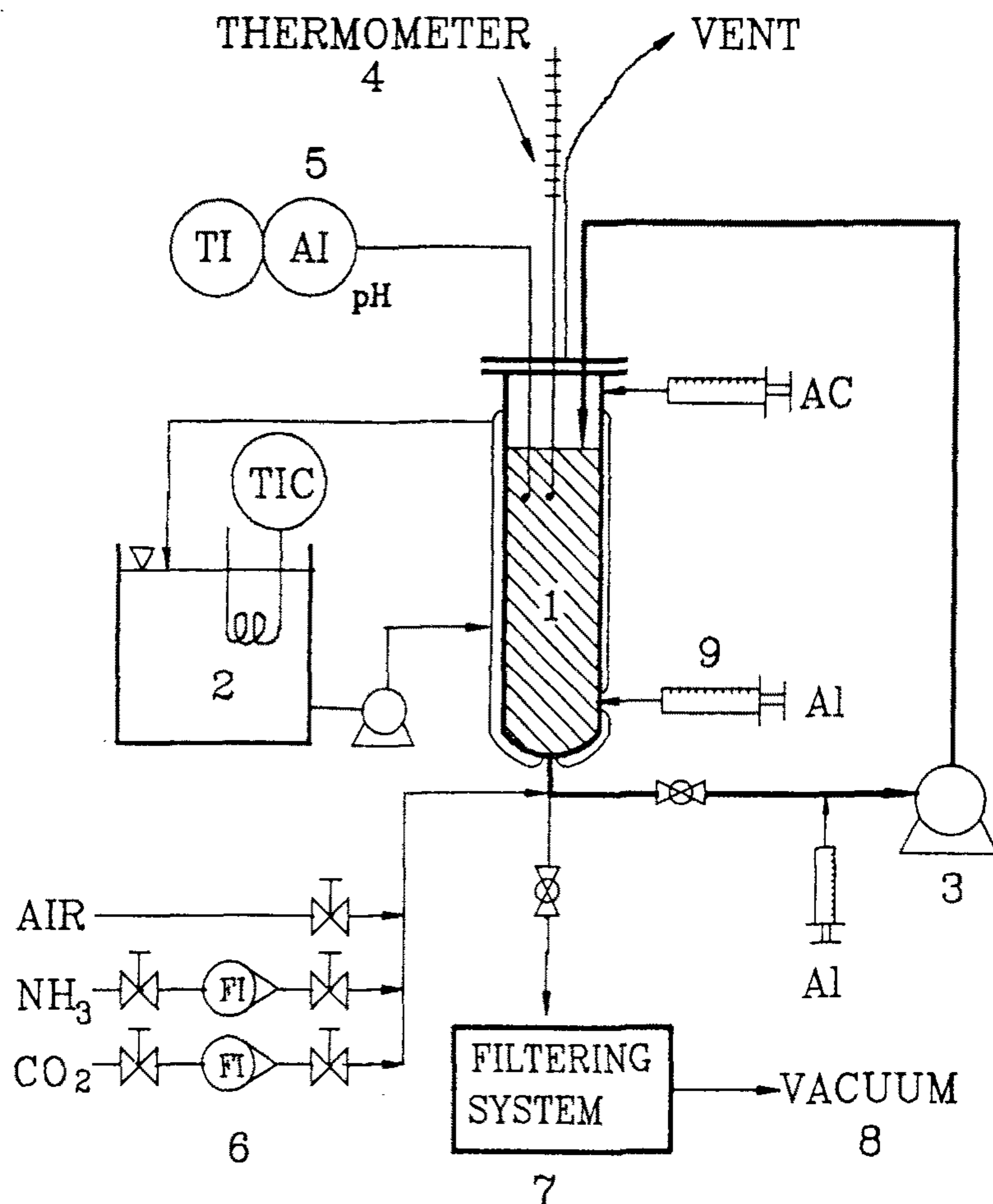


Fig. 2.9 Schematic Process Diagram for Adsorption to AUC Crystal Surface with Aluminium Dissolved in Solution

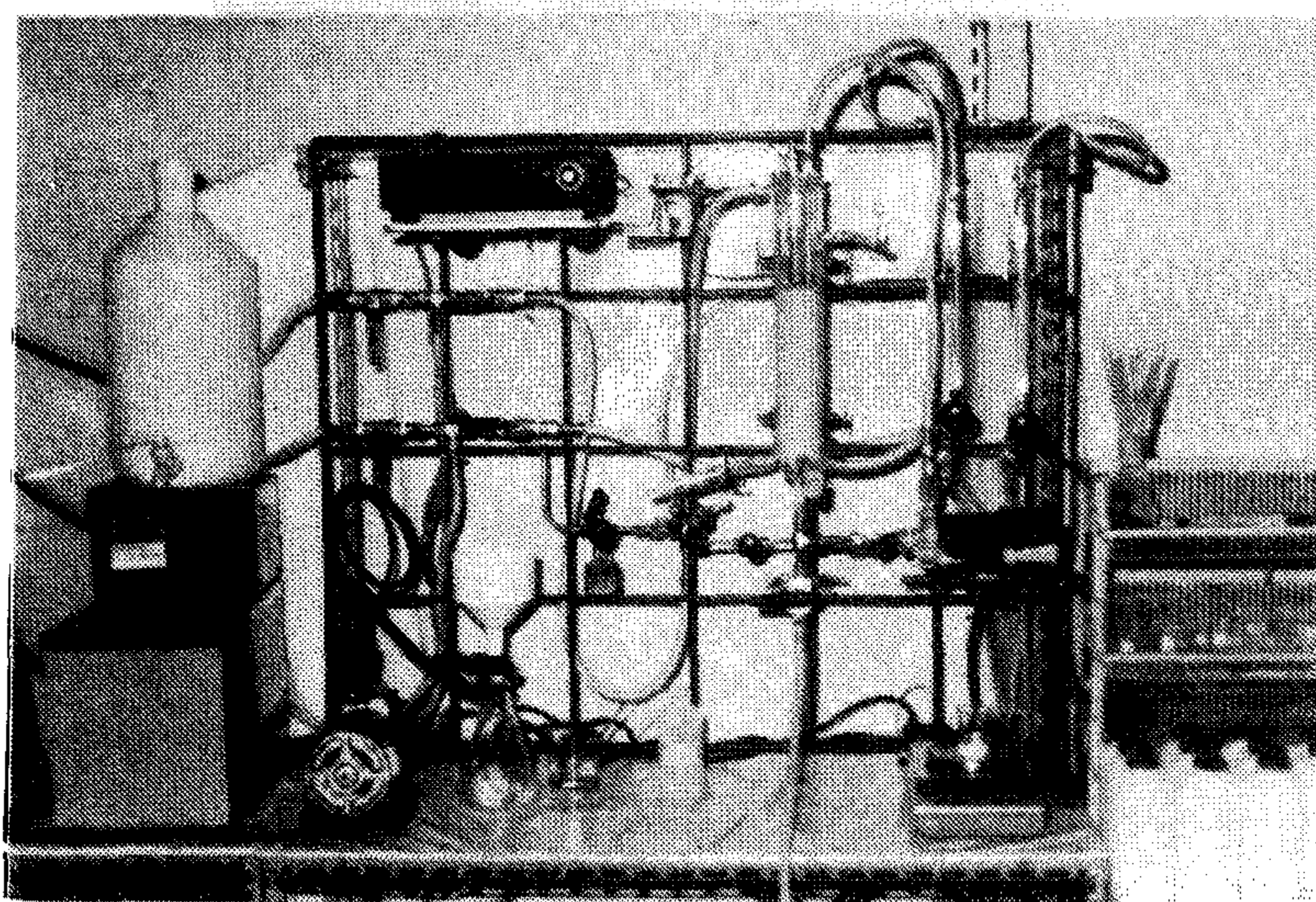
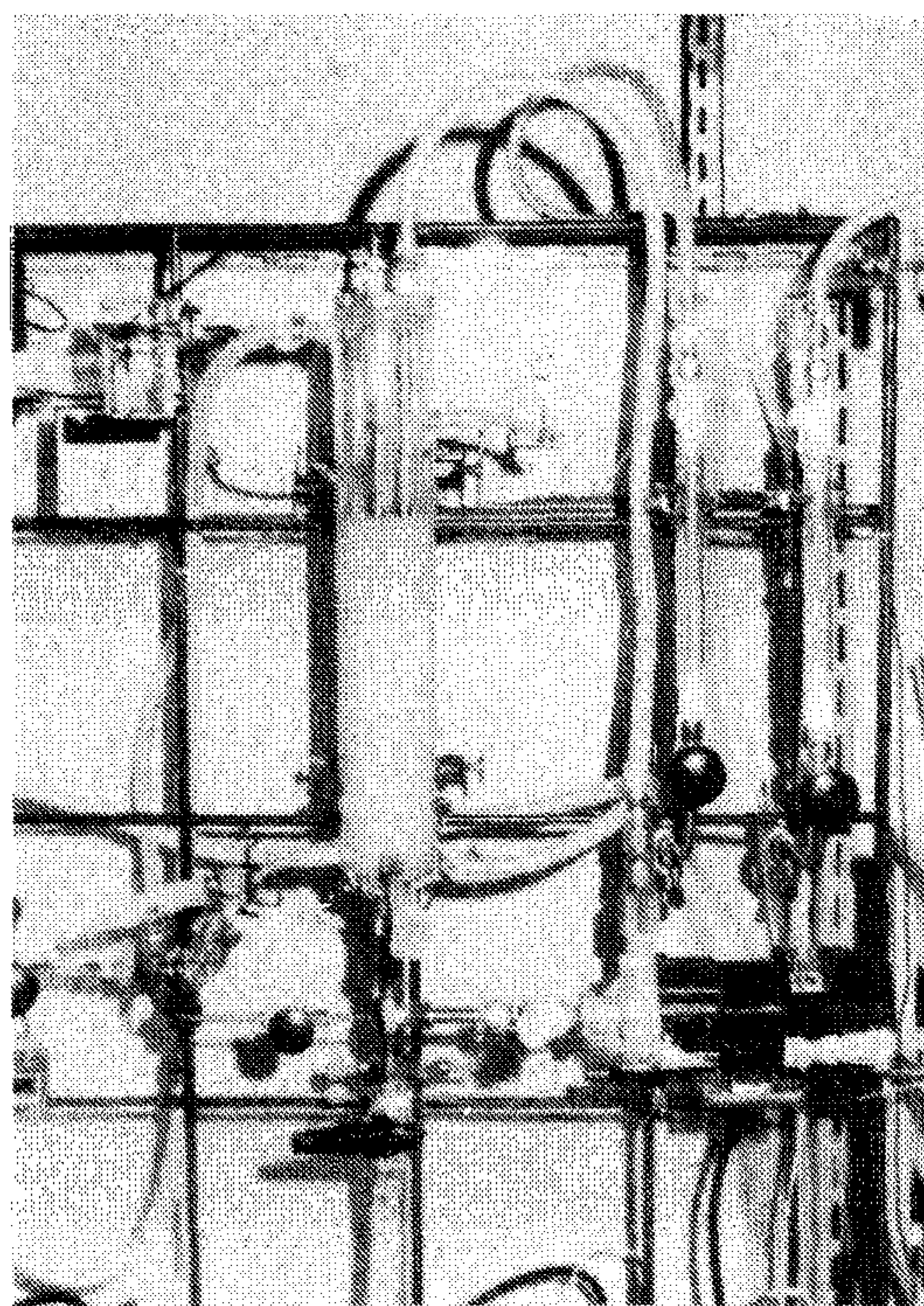


Fig. 2.10 Photograph of Experimental Reactor for Adsorbing with Al to AUC Crystal Surface

(라) Al 원소 분석방법

PPM 기준량의 알루미늄 원소를 분석하기 위해서 Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometer (ICPAES) 이용하여 농도를 측정하는데, 이때 용액속에 남아있는 우라늄 원소의 영향을 아주 크게 받으므로 먼저 30%-T.B.P.(Tri-Buthyl-Phosphate) 와 70%-CCl₄ 를 부피비로 섞어 추출용 유기용매로 준비하고, 65 % 의 질산을 증류수에 1 : 1 부피비로 섞어 만든 질산 용액을 넣어서 유기용매에 잔존해 있을 수 있는 금속성 불순물을 제거하기 위해서 손으로 약 5 분이상 흔든 다음, 1 시간 정도 기다려 유기용매-물층을 분리한다. 그 다음 알루미늄 원소를 분석하기 위한 용액 5 ml 에 유기용매 10 ml 를 테스트 튜브에 넣고 shaker 에 장착한 다음 약 5 분간 흔든다. 여과 모액을 분석할때는 1 번의 용매추출을 하면 되며, AUC 를 녹인 용액의 경우는 3 번 한다. 그러나, 수용액층의 우라늄 농도가 100 gr-U/lit 이상이라고 판단될때는 4 ~ 5 번을 계속하여 유기용매층과 수용액층이 모두 맑은 상태까지 시도하는 것이 좋다. 수용액층과 유기용매층을 보면 상부층이 수용액층이고 하부층이 유기용매층으로 용매추출을 시도할 때 유기용매층의 제거는 피펫(pipet) 10 ml 를 이용하여 하부층 밑바닥 까지 깊숙이 넣은 다음 피펫으로 빨아 낸다. 이때 수용액층이 빨려 나가지 못하도록 주의를 요한다. 마지막으로 수용액층만을 분리하여야 하는데 이는 유기층이 ICPAES 분석기기의 Ar 플라즈마 불꽃내에 인입되면 기기를 불안정하게 하고, 또 측정영역을 오염 시키는 원인이 되므로 상부의 수용액층만을 피펫 또는 주사기로 조심스럽게 뽑아 내어 시료병에 담는다. 이때, ICPAES 분석을 위한 시료의 최소량은 3 ml 이상 준비하는 것이 좋다.

(마) Al 원소 분석의 확립

용매추출 방법을 도입할 경우 수용액내에 있는 U 성분을 제거하는 과정에서 Al 성분량이 그대로 유지하고 있는지를 확인할 필요가 있고, 또, 유기용매층과 수용액층을 분리하는 전처리 과정에서 발생하는 Al 성분량이 변동하는 경우가 없는 것인지를 확인할 필요성이 있다. 이는 PPM 기준량이 용액 속에 잔존해 있으므로써 이를 유지하는데는 시료의 처리방법에 유의하여야 하고, 실험초기에 실제적으로 이로 인한 몇번의 Al 성분량 분석에 있어 Al 성분 절대값의 차이가 발생하였기 때문이다. 따라서, 차후의 Al 원소 분석에 통일된 작업방식을 확립하기 위하여 다음과 같이 용액의 전처리 방법에 따라 그 차이를 비교 검토한다. 그 준비순서는 다음과 같다.

첫째, $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (AN)을 증류수 100 ml 에 각각 1.2415 gr-AN 과 3.7312 gr-AN 을 넣고, 24 시간 동안 magnetic stirring 하면서 용해 시킨다. 둘째, 위의 각 용해액 8 ml 에 증류수를 더하여 총 용해액이 100 ml 가 되도록 희석하여 각 농도가 $71.5104 \mu g-Al/ml$, $214.9171 \mu g-Al/ml$ 인 희석 용해액을 준비한다.

셋째, $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (AN) 을 6 N 질산용액 100 ml 에 각각 1.2415 gr-AN 과 3.7312 gr-AN 을 녹이고, 이 용액을 각각 8 ml 를 취하여 6 N 질산용액을 더하여 모두 100 ml 용액으로 만들어 희석시킨다.

넷째, 그 다음 각 희석 용해액에 대하여 4 가지 형태로 샘플을 준비한다.

즉, Table 2.4 에서와 같이 원래의 용해액 (샘플 번호: 1, 5), 용해액을 여과지에 통과한 것 (샘플 번호: 2, 6), 용해액을 T.B.P.(30%)/ CCl_4 (70%)의 유기용매액 10 ml 로 1 번 용매추출(solvent extraction)한 것(샘플 번호: 3, 7), 6 N 질산용액상태의 Al 용해액을 10 ml 유기용매로 1 번 용매추출

한 것 (샘플 번호: 4, 8)을 준비한다. 이와같이 준비된 샘플의 Al 농도를 ICPAES 분석한 결과를 보면 Table 2.4 과 같다. Table 2.4 에서 보는바와 같이 원액을 종이 여과지에 1 번 통과시키면 원 Al량의 약 6 %량이 여과지에서 제거되고, 유기용매로 용매 추출 하면 약 17 % 의 Al 성분이 제거됨으로써 결국 전체 투입 Al 량의 약 23 % 가 Al 분석을 위한 전처리 과정에서 제거되는 것으로 나타났다. 이같은 용매 추출 방식을 도입하는데 있어서, AUC 여과액 또는 AUC 나 UO_2 를 용해한 용액 속의 우라늄 성분이 존재함으로써 ICPAES 불꽃반응시 정확한 Al 성분 불꽃 반응을 측정할 수 없기 때문에 우라늄 성분의 제거는 약 $5 \mu\text{g-U/ml}$ 이내로 유지하는 것이 필수적이므로 용매추출단계에서 T.B.P. 유기용매층으로 빠져 나가는 Al 량을 확인할 필요성이 있다. 현재의 작업방법에서 Al 성분이 유기용매층으로 이동되는 현상은 순수하게 Al 성분에 대한 유기용매의 추출(extraction)력 때문에 제거되는 량과 실제로 AUC 에 흡착된 Al 량과 여과 모액의 Al량을 분석하기 위하여 AUC 분말과 콜로이드 입자가 잔존해 있다고 생각되는 여과 모액에 질산을 가하여 콜로이드 입자인 알루미늄 알갱이를 용해하는 경우 질산이 가해지더라도 알루미늄 알갱이가 완전히 용해되지 않는 상태로 볼 수 있다. 즉, 약 0.001 N 질산용액상태의 시료를 1 번 용매 추출하여 얻어진 결과를 보면 약 17 % 의 Al 량이 없어진 결과로 나타나고, 3 - 6 N 질산 용액상태에서 1 번 용매추출하여 제거된 Al 량은 약 13 %로 나타났다.

물론, ICPAES 분석치의 오차범위가 같은 샘플에서 약 5 %를 나타냄으로 Al 이 전처리로 인해 제거되는 이같은 현상은 용매추출과 같은 전처리 과정에서 Al 이 완전히 용해되었다고 판단되는 정도의 산도 (acidity) 를 유지하는 것과 용매 추출에 있어 Al성분 추출 선택성이 최소인 점을 고려한 산도

의 유지가 되지않은 것이기 때문으로 보여진다. 이때, 6 N 정도에서 우라늄성분의 추출선택성은 최대점에 가깝고, 3 - 6 N 에서 알루미늄의 추출 선택성이 최소가 된다. 만일, 용질이 고체입자 형태로 남아 있다면 수용액중 매우 작은 입자는 물층에 비하여 용매 추출액의 용매 방울(drop)표면의 표면 장력 (surface tension) 이 훨씬 크기 때문에 유기용매층으로 떨어져 나갈 수 있다. 그러므로 AUC (또는 UO_2) 를 용해하면 반드시 산도를 6 N - HNO_3 정도 유지하면 Al 추출 선택성이 최소이면서 콜로이드형 Al 알갱이가 용해된다고 판단된다. 아울러, ICPAES 측정치에 대한 오차범위는 표준시료 (standard solution)의 농도 $20 \mu g-Al/ml$ 로 보정하고 반복하여 표준시료의 농도를 다시 측정해 본 결과와 실제의 분석시료를 분석하는 가운데 표준시료의 농도를 측정하여 보면 약 5 %이내의 오차범위로 변동하였다.

Table 2.4 Comparisons with Trace Concentration of Solution Contained with Aluminium Compound According to Pretreatment for Aluminium Dissolved in Solution

샘플 번호	전처리 방식	준비(계산)된 용해액 농도	ICPAES에 의한 측정 농도($\mu\text{g-Al/ml}$)
1	희석한 원래의 용해액	71.51 $\mu\text{g-Al/ml}$	81.89
2	희석 용해액을 1 번 여과한 용액		77.25
3	희석 용해액을 1 번 용매 추출한 용액		63.79
4	6N 질산액에 AN을 용해 희석. 1번 용매추출		71.01
5	희석한 원래의 용해액	214.92 $\mu\text{g-Al/ml}$	241.4
6	희석 용해액을 1 번 여과한 용액		226.0
7	희석 용해액을 1 번 용매 추출한 용액		186.6
8	6N 질산액에 AN을 용해 희석. 1번 용매추출		193.0

(바) 시료 채취 방법의 신뢰성 확보

보통, 알루미늄이 용액에 녹아 있는 경우 pH = 6 이상이 되면 비흡착된 수산화물의 상당량이 응집되어 침전물이 발생한다. 따라서, AUC 입자 여과시 입자에 흡착된 Al 량, 단순히 Al 응집 침전물로써 여과포에 걸려 AUC 입자에 흡착된 Al 량을 분석함에 있어 흡착된 량 대 비흡착된 량의 구분이 뚜렷하지 않아 자료의 신뢰성이 결여 될 수 있다. 그래서, AUC 입자에 흡착시 비흡착된 약 0.1 ~ 0.3 μm 크기인 콜로이드상의 Al 입자로 가정한다면 입자크기에 따른 입자 침강속도 차이가 있을 것으로 판단되어 시간경과에 따라 시료를 채취한 다음 우라늄 농도와 알루미늄 농도를 분석하였다.

Al 침전물은 콜로이드 범위의 크기로 AUC 입자에 비해 단시간 내로 쉽게 침강효과가 나타나지 않는다. 그러므로 시료채취단계는 혼합된 AUC 슬러리상에서 입자가 침강되기 시작하는 시점에서 부터 비교적 큰 입자의 AUC 입자가 침강하는 20 초 이내에 AUC 슬러리상을 채취한다. AUC 의 큰 입자가 침강되고난 후 (약 1 분후) 시료내 콜로이드 크기의 AUC 입자 및 알루미늄 수산화물 입자들이 존재하는 상태의 용액을 시간에 따라 10 ml 샘플하여 강한 질산(60 %HNO₃) 1 ml 용액에 녹여 비흡착되었다고 가정된 콜로이드상의 알루미늄 성분을 분석한 결과를 보면 Table 2.5 와 Fig. 2.11 과 같이 나타났다.

Fig. 2.11 에서 보는바와 같이 AUC 입자가 침강됨에 따라 모액내의 U 농도가 감소하는 현상을 잘 나타내고 있다. 이때, 모액내에서 비흡착되어 콜로이드 상으로 잔존해 있다고 가정된 Al성분이 U 농도의 급격한 감소 이후에 천천히 U 농도가 감소함에 따라 똑같이 감소하는 현상을 나타내는데, 이는 생성된 미세한 알루미늄 입자가 생성된 후 모두 AUC 입자에 흡착되어

Table 2.5 Results with Decreasing for U and Al Concentration of AUC
Mother Liquor According to Settling Time

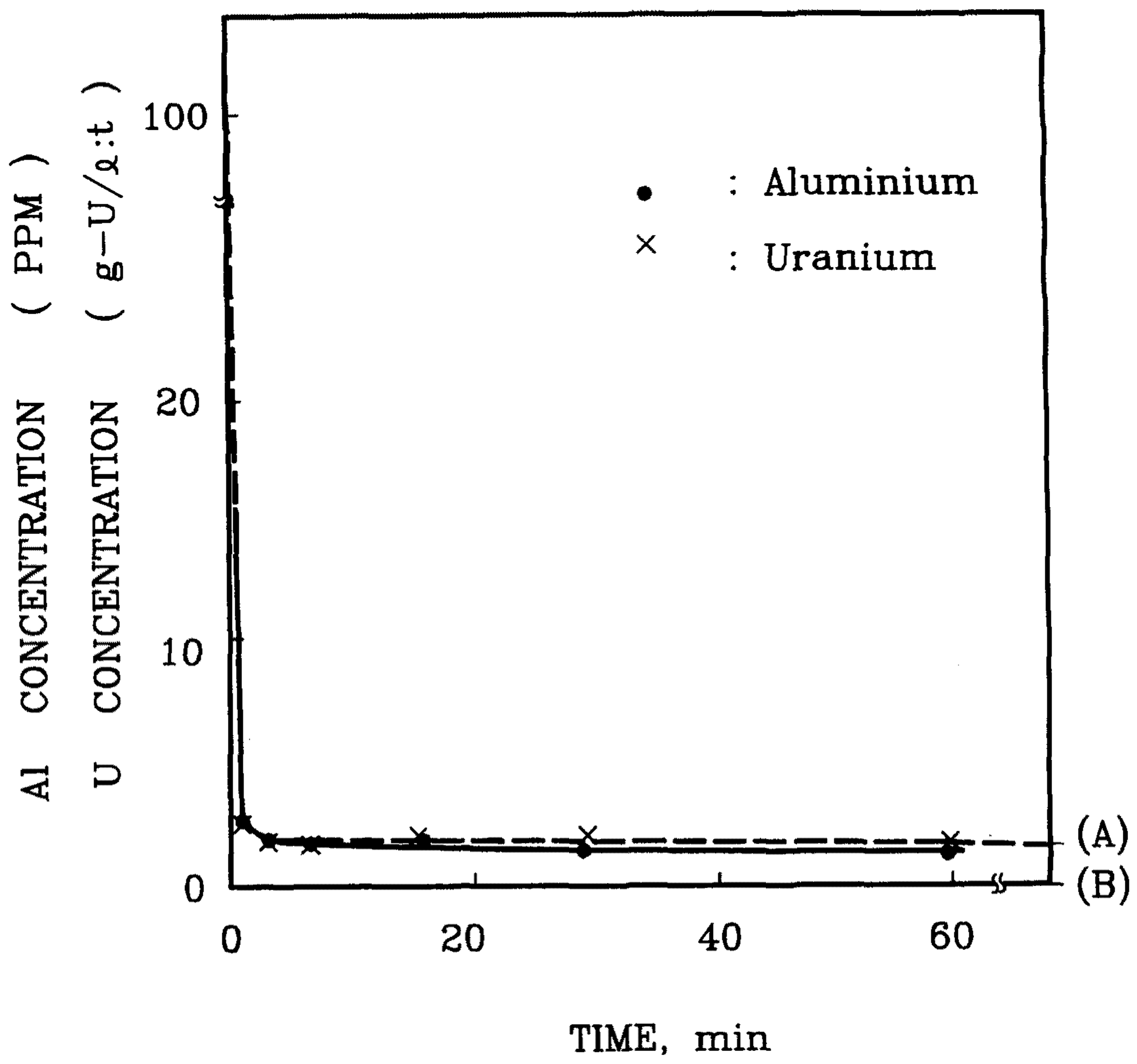
순번	침강 시간	우라늄농도 (gr-U/lit.)	모액의 Al량 ($\mu\text{g/ml}$:PPM)	모액의 비흡착 Al량 비율(%)
1	< 20 sec	(103.2)	(14.210)	-
2	1 min	2.68	2.693	8.4
3	3 min	2.24	2.184	6.8
4	7 min	2.12	1.905	6.0
5	16 min	2.13	1.876	5.8
6	30 min	2.07	1.404	4.4
7	60 min	2.02	1.156	3.6
8	여과 후	1.69	0	0

참고 : 1. 전체 AUC 량 ; 383 gr-AUC (174.6 gr-U)

전체 Al투입량 ; 21.48 mg-Al

전체 여과 모액량 ; 670 ml

2. () 는 AUC 슬러리상을 채취한 것임.



(A) : Final uranium concentration

(B) : Filtering point

Fig. 2.11 Concentration Variations in Solution with Dispersed Particles According to Settling Time

있음을 보여 주고 있다. 침강 1분 경과후 AUC입자에 흡착되지 않고 남아있다고 가정할 경우 비흡착 알루미늄 성분의 비율은 Table 2.5와 같이 약 10 % 이내 임을 보여준다. 그러나, AUC 슬러리 모두를 여과하면 모액내에 존재하고 있는 A1의 량은 거의 측정되지 않는다. 이런 현상은 AUC 모액내에서 A1은 어떠한 형태로든지 여과될 수 있는 크기의 입자로 존재하고 있음을 말해주고 있으며, 이런 A1 입자가 작은 AUC 입자에 흡착되어 있는 것인지 아니면 독립적으로 A1 입자가 존재하고 있는 것인지는 불확실하다. 이같은 A1 입자의 상태를 파악하는데 있어서 침강시간 1분 경과후 부터 60 분간의 우라늄 농도 약 0.6 gr-U/lit 의 감소 (AUC 입자의 침강으로 인한 현상) 에 따라 A1 의 농도가 감소한다. 이같은 사실은 비교적 작은 AUC 입자이지만 침강정도가 느린 AUC 입자에 A1 입자의 흡착이 있음을 보여준다. 이런 근거로써 Table 2.3 에서 알아볼 수 있는데 일단 콜로이드상을 형성하면 침강시간은 1 시간 이상으로써 매우 느림을 알 수 있다. 따라서 이상과 같은 실험결과로 AUC 침전반응 중에서 생성된 A1은 거의 대부분 AUC 입자에 흡착됨을 보여준다.

라. 흡착 계면층 특성 분석

(1) 분산효과와 흡착상태의 비교

분산상의 $(\text{NH}_4)_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$ 입자의 격자내에 석출/포집 (deposition / inclusion) 수단으로 알루미늄 수산화 침전물이 분자층 (molecular layer) 으로 존재 시키기 위한 방법을 관찰해 본다. 흡착현상은 OH^- 이온의 변화에 의해 흡착되기 위한 하전층 (charged layer)을 만들고 이와 동시에 반발적 이중층 (repulse double layer)을 형성시킬 것이므로 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 의 투입 방법에 있어 다음 두가지 목적에서 수행한다.

한가지는 AUC 결정 계면층 사이에 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 형태의 침전입자(precipitate)를 트랩 (trap) 시키기 위한 침전과정을 유도하기 위한 것이고, 또다른 한가지는 UN 용액에 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 를 녹인 용액상태($\text{UN} + \text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)로 첨가하는 방법으로써 포집 화합물(inclusion compound) 상태를 만들기 위한 실험을 하였다. 이때, AUC 입자의 분산상 상태에서 pH, 온도에 따라 첨가되는 수용액의 분산효과가 향상 되도록 하여 최소한의 작은 알갱이 형태로 precipitation 또는 inclusion 되어야 한다.

첫번째의 경우를 보면 모액에 투입과 동시에 과잉 침전 현상으로 주입형태, 주입액의 농도, 주입속도에 따라 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 입자크기가 변화하고 그 응집현상이 알루미늄 자체 특성 및 모액내의 NH_4^+ 이온성분에 의한 응집특성으로 비교적 큰 입자(약 $\sim 0.5 \mu\text{m}$)로 AUC 입자 계면층에 흡착이 일어난다. 이 경우를 precipitation 과정으로 보는 이유는 흡착층에 도달되기 전 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 용액이 일차적으로 pH > 7 이상의 모액과 만나 혼합되는 과정을 거치게 되므로 pH 및 온도조건 하에서 뚜렷한 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 생성후 흡착되는 과정으로 진행된다고 보여진다.

두번째의 경우의 흡착특성은 Uranyl Nitrate (UN)용액에 먼저 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 를 녹여 $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3+}$ 이온과 UO_2^{2+} 이온과 함께 분산상태에서 AUC 침전 반응시 AUC 입자 계면층에 서로 경쟁적으로 흡착이 일어날 수 있다는 가정이다. 이런 가정은 경쟁적인 흡착성분이 AUC 계면층으로 흡착, 겔화되어 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 형태로 포집(inclusion) 되는 과정으로 본다.

(2) Al 투입액 조건에 따른 흡착상태의 변화

이상과 같은 개념하에 AUC 결정계면층에 모액속에서 새롭게 생성된 Al 작은입자의 흡착상태를 파악하기 위하여 세가지 형태의 Al 투입액 조건을 바꾸어 AUC 침전반응 속에 투입해 보았다. Fig. 2.12 의 (A) 는 $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (AN) 만을 증류수에 녹인 용액을 투입한 것이고, Fig. 2.12 의 (B) 는 AN 을 증류수에 녹이고 여기에 질산을 첨가하여 pH = 1.2 이하로 맞춘 용액을 투입한 것이며, Fig. 2.12 의 (C) 는 AN 을 UN (Uranyl Nitrate) 430 g-U/lit. 용액에 녹인 용액을 투입한 것이다. 이런 용액의 농도는 우라늄에 기준하여 120 PPM 정도의 Al 량을 함유한 것이다.

세가지 형태의 투입용액을 침전반응에 투입한 경우를 보면 (A)의 결정 모양은 약간 거치른 형태이면서 둥근모양의 형태를 갖고있고, 비교적 큰 입자들이 불규칙하게 배열되어 있다. 이에 반하여 (B), (C) 의 경우 결정 모양은 약간 긴 형태이면서 입자는 어떤 결정모양을 갖고 있는 것으로 관측되며 (A)의 경우보다 매우 불규칙한 형태의 크기가 적게 관측된다.

(3) Al 투입액 투입위치 선정에 따른 변화

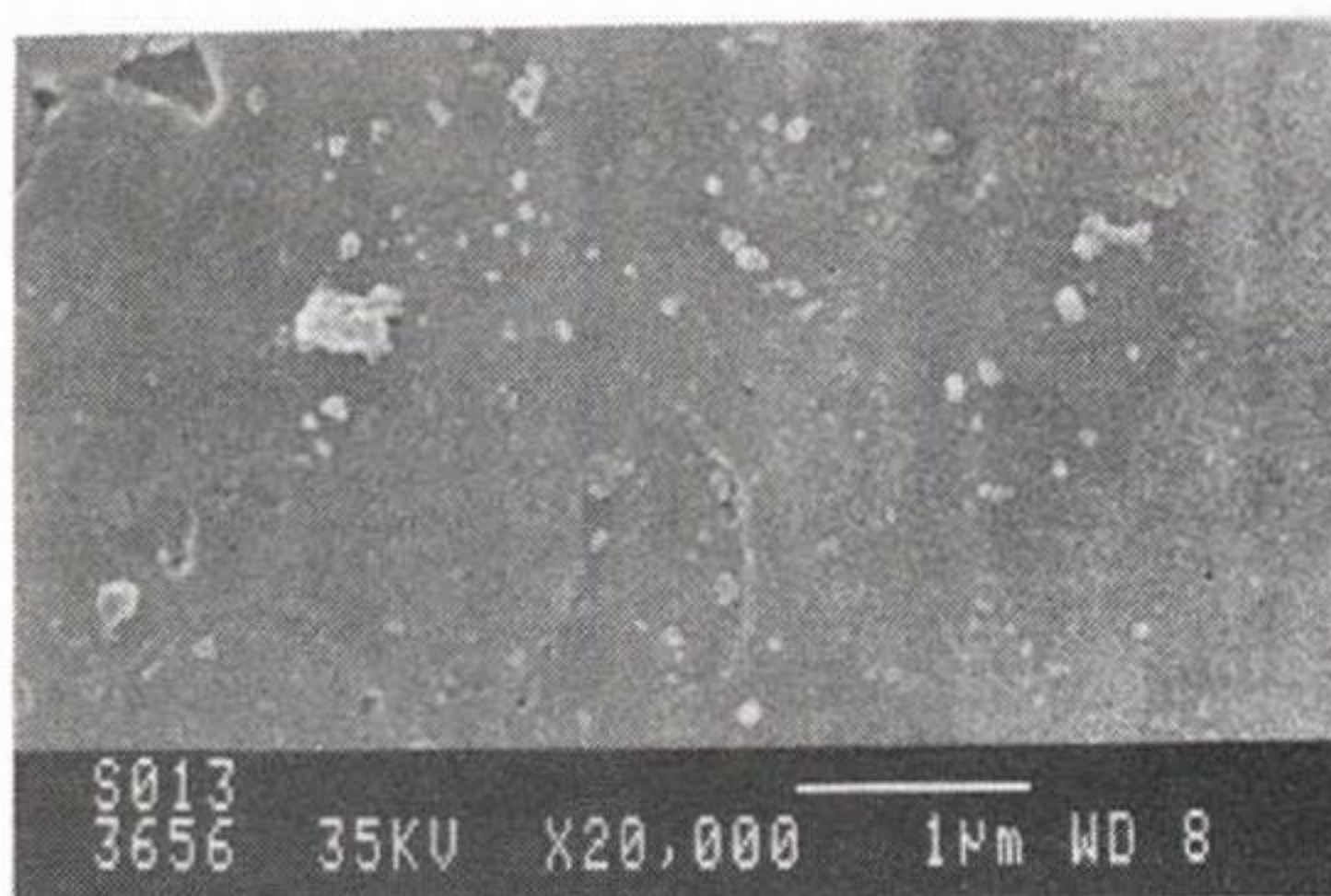
알루미늄 투입액의 투입상황에 따라 결정모양 및 크기에 영향을 주는 것으로 보인다. 즉, 투입액을 침전반응기의 중앙부분에 투입한 경우는 Fig. 2.13 과 같이 매우 불규칙한 형태의 Al 입자들이 많이 나타나고, AUC 슬러리 순환펌프의 바로 입구쪽에 투입한 상태의 AUC 표면을 관찰해 보면 Fig. 2.12 의 (B), (C) 에서와 같이 비교적 입자크기의 분포가 안정되어 보인다.

(4) Al 입자 포집상태의 변화

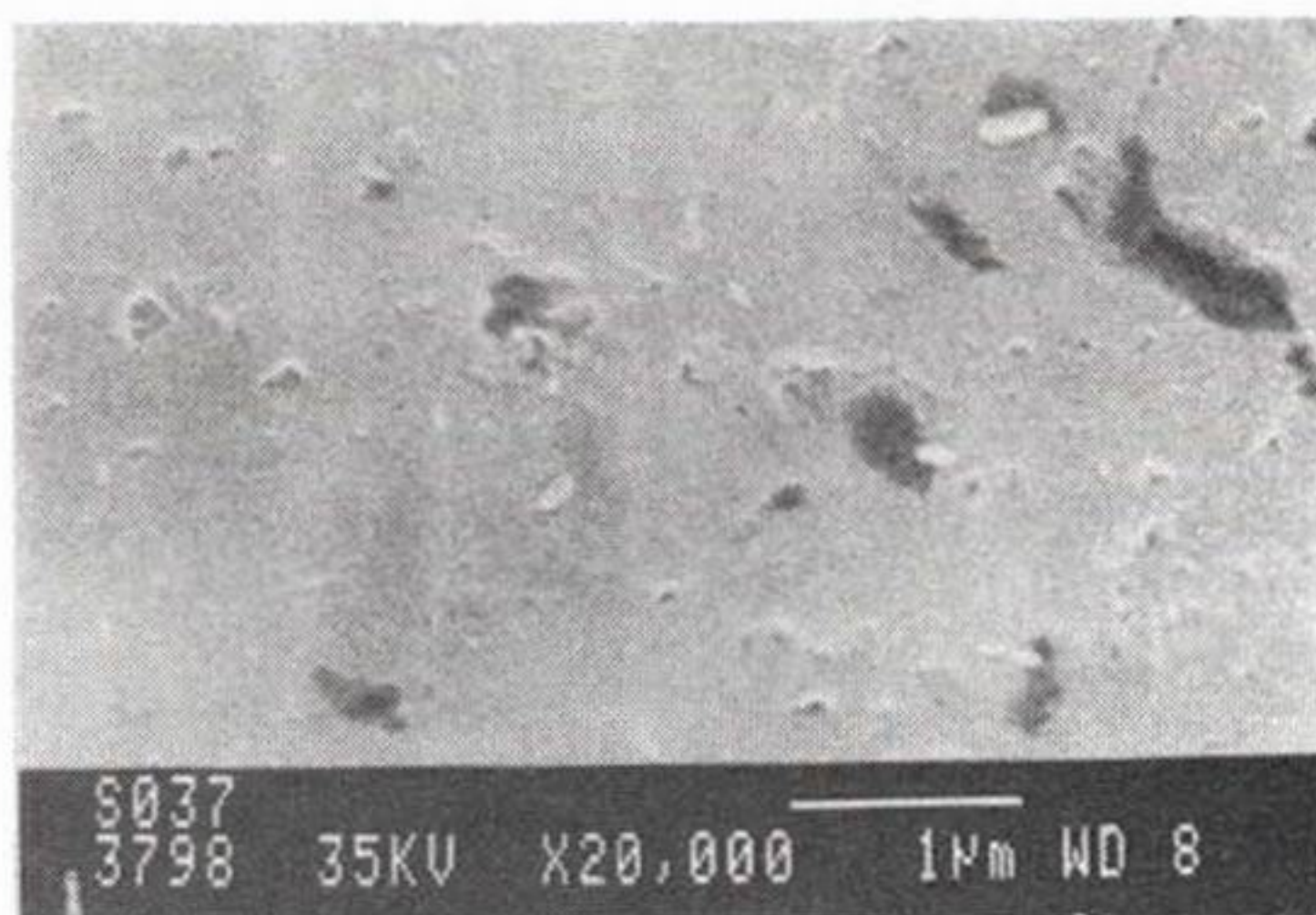
AUC 입자표면에 흡착된 Al 입자가 UO_2 로 변환시키기 위해 고온 및 유동화기 속에서 급격한 환경변화를 일으키는 동안 AUC 표면으로 부터 가능한한 탈출되지 못하도록 하는데 최소한의 요구조건은 Al 입자를 AUC 결정표면속에 포집(inclusion) 시키는 작업이 뒤따른다. Fig. 2.12 의 (A), (B) 모두 포집된 상태를 나타내는 것으로 그 포집 정도를 결정하기 위하여 AUC 침전반응에 Al 투입액을 넣어 침전/ 흡착 시키고, 그 바로 후에 AUC 슬러리를 시료 채취한다. 그 다음 UN 용액을 40 ml/20 min 으로 주입하면서 10 분 후, 또는, UN 용액을 모두 넣은 후(약 20 분 경과)에 AUC 를 각각 시료 채취한다.

각 AUC 입자표면에 흡착/포집되어 있는 Al 입자가 위치하는 깊이의 정도를 파악하기 위하여 ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis)를 이용하여 AUC 결정표면으로 부터 일정 깊이 이내에 존재하는 Al 량을 측정하였다. 이때 ESCA 의 측정범위는 atomic % 로 최소 1 % 이상이어야 비교적 관찰이 된다. 이를 이용한 결과 Fig. 2.14 와 같이 그 포집 정도의 경향을 보여주고 있다. Fig. 2.14 의 (A) 는 Al 투입액을 바로 넣고 난후 이므로 같은 량의 Al 을 투입하였을때 AUC 결정표면에 많이 밀집되어 있으므로 Al 성분이 비교적 나타나지만 (B) 의 포집된 상태에서는 Al 성분량을 정량하기 어렵다. 이는 투입된 Al 량이 본래 매우 적게 인입되었을 뿐만 아니라 Al 입자가 포집됨으로써 결정 경계면으로 부터 50 - 100 Å 표피부분에 존재하는 량의 측정은 상대적으로 우라늄 화합물로 덮어져 검출되지 못한다. Fig. 2.14 에서 보면 Al2p 의 binding energy 는 75 eV 부근에서 나타나며, 이것으로 (A) 경우 atomic % 로 보아 Al/U 의 비율은 0.07 이었고, 또한, 68 eV 부근의 피크는 아직 정확히 판명되지 못하였으나 이는 Al metal 성분

(A)



(B)



(C)

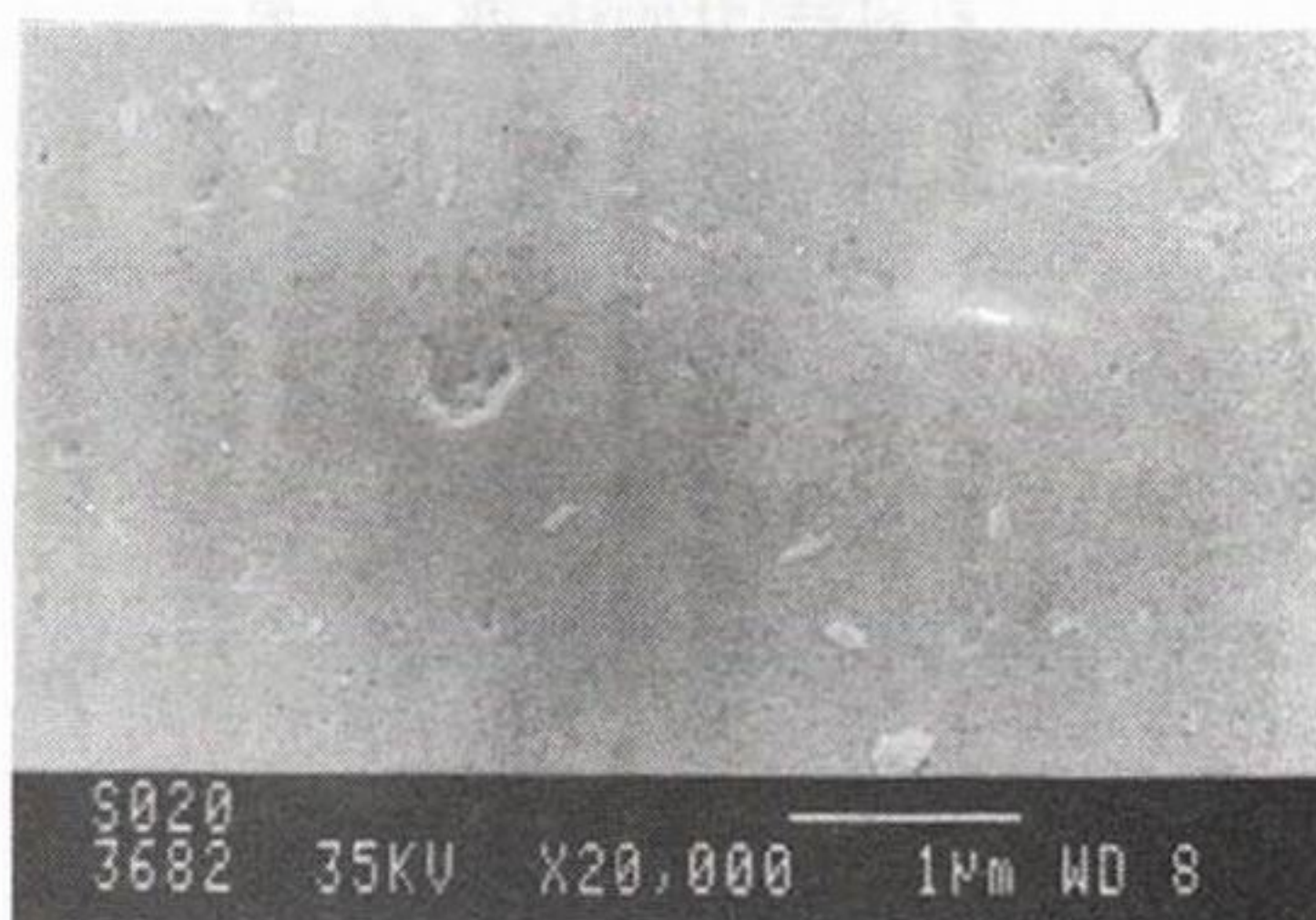


Fig. 2.12 Particle Shape and Adsorption State of Aluminium Hydrous Precipitate on AUC Surface According to a Kind of Adding Solutions

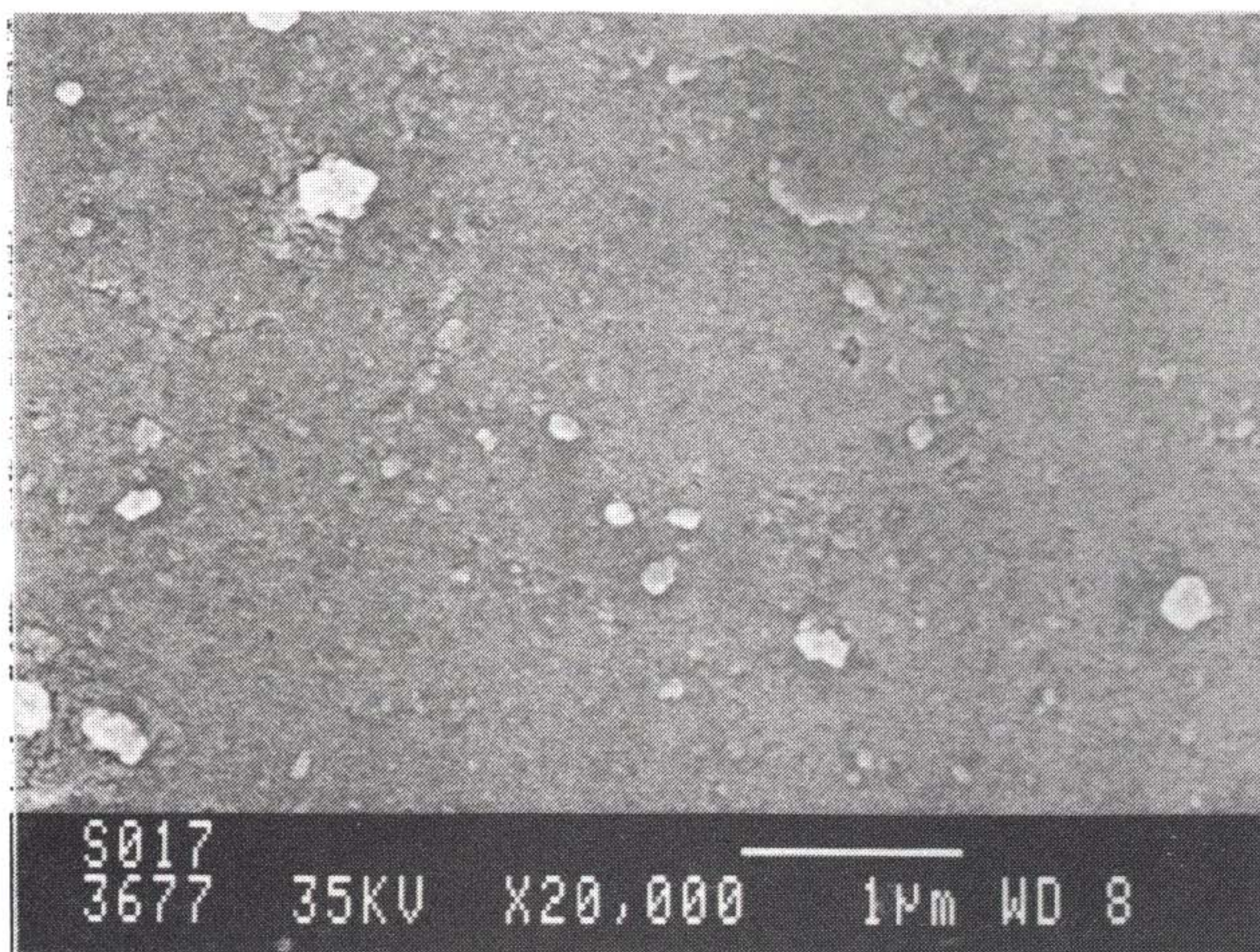


Fig. 2.13 Adsorption Phenomena of Aluminium Particle on AUC Surface
in Case of Adding to the Middle Point of AUC Precipitator
with Al Dissolved in Solution

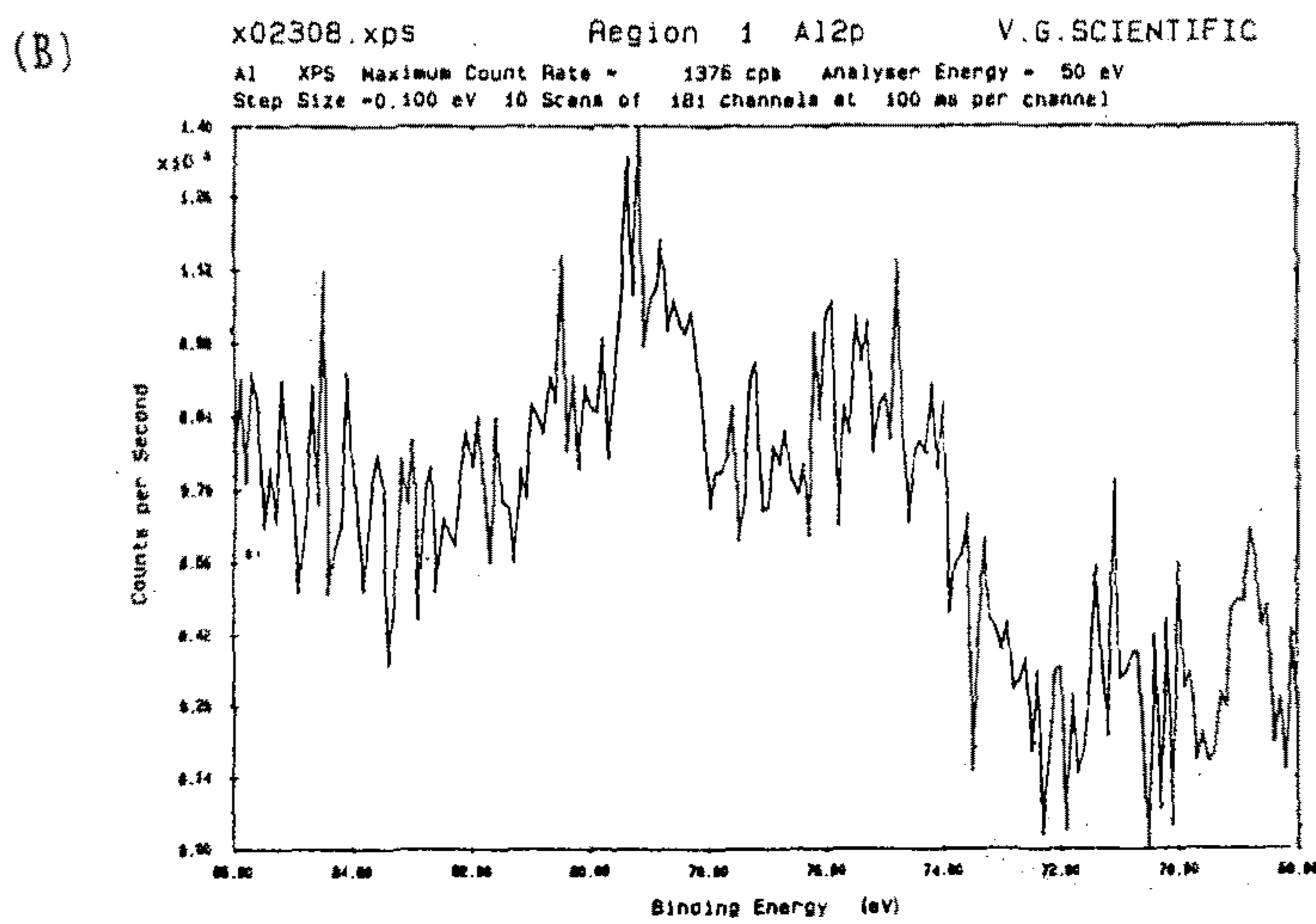
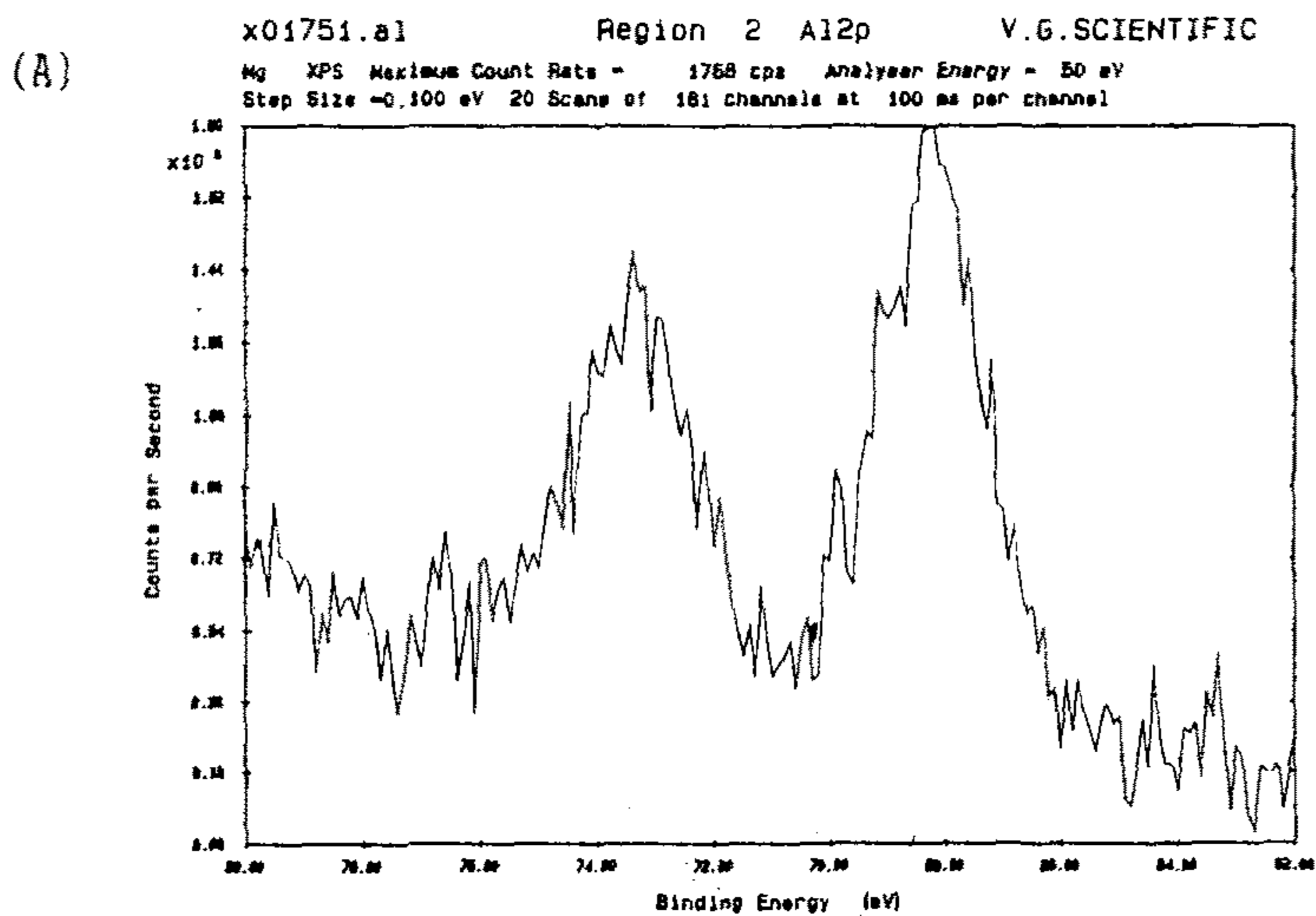


Fig. 2.14 Spectrum Obtained by Using ESCA According to Al Particles Located to a Depth from AUC Crystal Surface

(A) After Adding with Al Dissolved in Solution

(B) After UN feeding 10 Minutes

피크로 보여진다. 만일, 68 eV 피크도 알루미늄 산화물이라면 Al/U 의 비율은 0.14 가 된다. (B) 경우 Al/U = 0 으로 측정 불가능 하였다. 따라서, 10 분 정도의 UN 공급으로 포집정도는 충분한 것으로 보여진다. 그러나, 현재 Al 입자의 포집정도를 결정짓기 어려우며 본 연구의 Al-도핑 UO₂ 분말 제조는 UN 공급 10 분 후에 얻어진 포집정도로 판단되는 AUC 결정체 (즉, UN 을 20 ml/10 min 으로 주입하여 만든 AUC 결정체)를 사용하였다.

(5) 흡착반응

McAtee 등 (7) 은 광물질 표면에 미세 결정성 알루미늄 수산화물인 gibbsite 흡착에 관해 관찰 하였는데 알루미늄은 가수분해 (hydrolysis) 될 수록 알루미늄의 흡착량이 증가한다 하였고, Stumm 등 (8) 은 가수분해 현상으로 유효 중심 금속이온 전하를 감소 시킴으로써 소수성 (hydrophobic) 착물을 제공하여 흡착되는 경향이 증가되며, 중심의 Al 원자와 그 주위에 남아있는 물 (aqua) 의 상호작용은 감소한다고 제안하였다. 즉, 피흡착체 (adsorbate)를 배워하고 있는 물분자가 교환되는데 필요한 에너지를 감소 시킴으로써 피흡착체의 특정부위 (specific site) 와 Al 이온 (absorbent) 사이의 공유 결합성은 향상 되어 알루미늄 가수분해 생성물의 흡착이 이루어지며 입자표면에 알루미늄의 량, 수소이온, Al-착물 리간드 등에 따라 부분적인 비결정질 수산화 침전물 흡착층이 연속적으로 일어난다는 것이다. 따라서, James 등 (9)은 계면의 전기장 때문에 표면에서 침전물의 안정도가 낮아지므로써 발생하며 이것을 surface nucleation 또는 precipitation 이라 하였다. 그 형태로는 앞서 설명한바와 같이 유사하게 이온성 화학종 또는 수화상태의 화학종의 표면응결에 의한 코팅이 형성되거

나 용액 속에서 형성된 불균일 응결체인 콜로이드 수화물인 겔(gel)의 점착력 때문에 발생하는 코팅인지는 여러 연구자들에 의해 관측되어 지고있다. 그러나, 흡착은 알루미늄 성분이 들어 있지 않는 용액과 피흡착체 사이의 pH 값 차이는 알루미늄 성분이 들어있는 용액과 피흡착제 사이의 pH 값 차이와 비교하여 작기 때문에 일어난다. 왜냐하면, 흡착동안의 중합반응이 H⁺를 생성하는 경향이 있고 따라서 pH 값은 낮아진다. 이 경우로 보아 흡착동안 그러나, 흡착은 알루미늄 성분이 들어 있지 않는 용액과 피흡착체 사이의 pH 값 차이는 알루미늄 성분이 들어있는 용액과 피흡착제 사이의 pH 값 차이와 비교하여 작기 때문에 일어난다. 왜냐하면, 흡착동안의 중합반응이 H⁺를 생성하는 경향이 있고 따라서 pH 값은 낮아진다. 이 경우로 보아 흡착동안의 침전반응은 극미하다고 판단될 수가 있다. 이때 흡착된 알루미늄 수화물은 입자의 표면특성을 제어한다고 사료된다.

양성자 (H⁺)와 흡착이온(Al³⁺)의 활동으로 용액으로 부터 이들이 반응하기 위한 계면까지 데려 오는데 Boltzman 분포에 준한 용액의 흡착과 유사하게 비흡착 농도와 흡착된 농도의 관계는 Freundlich (10)에 의해 제안되어 다음과 같이 표현된다.

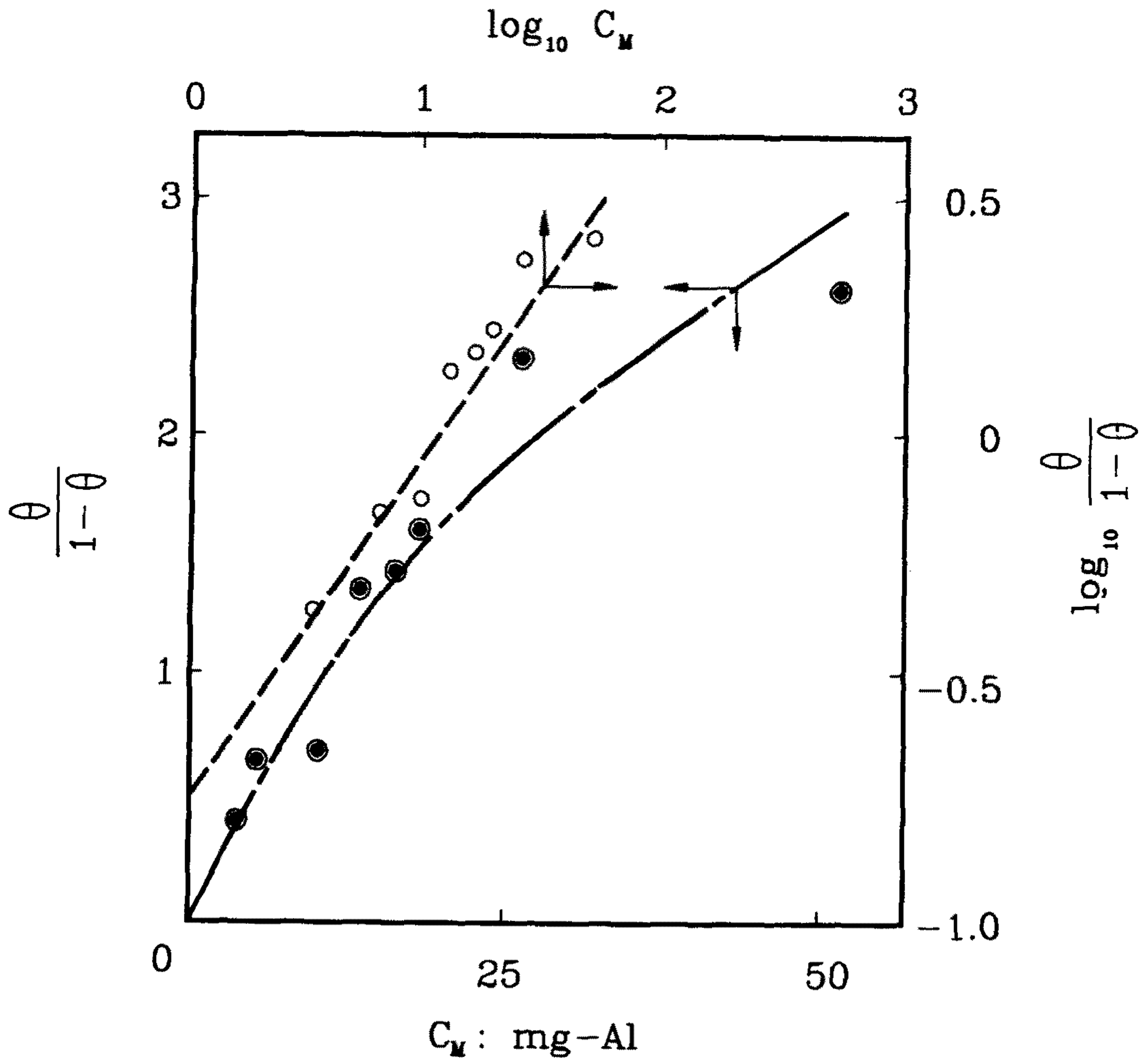
$$\frac{\theta}{(1-\theta)} = A C_n$$

여기서, θ 는 흡착농도, A 는 상수, C_n 는 투입 Al의 총투입량, n 은 반응 차수를 각각 나타낸다. 이상과 같은 흡착 등은 곡선식의 관계와 실제 AUC 표면에 Al 입자의 흡착에 관한 관계를 살펴 보기 위하여 pH=8.2, 60 °C 의 AUC 침전반응 조건하에서 일련의 실험을 한 결과 Table 2.6 과 Fig. 2.15

과 같이 나타 났는데 그 관계를 얻어본다. Table 2.6 의 결과를 보면 투입 A1 량의 증가 만큼 흡착량은 증가하고, 흡착효율은 증가하지만 흡착효율의 변화폭은 크게 감소함을 보여 주며, 또한 A1투입액의 농도가 증가함에 따라 흡착효율이 증가 한다. 그러나, A1 투입액의 농도가 같고 A1 의 총투입량이 증가하여도 흡착효율은 증가하지 않음을 보여주고있다. 따라서, 흡착효율을 높이려면 A1 투입액의 농도를 증가시켜야 하고 이에 따른 AUC에 흡착시켜야 되는 투입량을 결정해야 한다. 아울러 Table 2.6 의 결과를 여러 관점에서 흡착효율과의 관계를 Fig. 2.15 에 함께 표현해 보았다. 이상과 같은 A1 투입액의 농도를 무조건 증가 시킬 수 없다. 그것은 A1 의 농도가 진할수록 AUC 침전반응 속에서 A1 성분끼리의 엉김 또는 흡착하여 큰 A1 입자를 만들 게 되므로 AUC 입자에 크기가 제어된 A1 입자의 흡착을 요구하는 경우 이에 관한 A1 투입액의 농도를 결정해야 함을 제시해 준다.

pH=8.2, 60 °C 에서 AUC 입자에 A1 을 흡착시킨 결과 흡착된 알루미늄 수산화물의 량은 Fig. 2.15 과 같은 흡착 isotherm 형을 나타내고 있다. 여기서, 흡착 등온식과의 관계를 얻기 위하여 Log - Log 좌표에 그린 결과 다음과 같이 얻어졌다.

$$\theta = \frac{0.180 C_M^{0.725}}{1 + 0.180 C_M^{0.725}}$$



참고 : C_M ; Al 총투입량 (mg-Al), $\theta/(1-\theta)$; 흡착/비흡착의 비율

Fig. 2.15 Relationships with Adsorbed Efficiency and Concentration for Adding Aluminium Compounds into AUC Precipitation

Table 2.6 Results of Adsorbed Efficiency According to Adding Amounts and Concentration of Aluminium Dissolved in Solution

Batch No. (순번)	AN투입액 농도 g-AN/lit C_r	AUC량:g U량:g 투입Al량: mg-Al, C_m	투입Al량: 계산	흡착Al량 (PPM/U)	흡착 효율(%) θ	
			투입Al량: 측정		계산	측정
S-28 (1)	6.2	375.31 171.12 3.247	20.86 PPM/U	5.888	28.2	31.0
			18.98 "			
S-29 (2)	12.4	446.41 203.54 6.445	35.07 "	13.008	37.1	41.1
			31.67 "			
S-30 (3)	18.6	387.19 176.53 9.763	60.67 "	23.430	38.6	42.4
			55.30 "			
S-31 (4)	24.8	374.89 170.93 13.100	83.54 "	44.760	53.6	58.4
			76.64 "			
S-32 (5)	31.0	369.05 168.26 15.980	106.08 "	56.857	53.6	59.9
			94.97 "			
S-33 (6)	37.3	372.62 169.89 18.750	126.43 "	68.565	54.2	62.1
			110.36 "			
S-34 (7)	49.7	423.01 192.87 25.730	148.38 "	93.552	63.0	70.1
			133.41 "			
S-38 (8)	49.7	367.20 167.42 51.460	341.89 "	221.972	64.9	72.2
			307.37 "			

참고 : 1. Batch No. S-28 에서 S-34 까지는 $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 을 용해시킨 Al 투입액량은 8 ml 이고, batch No. S-38 의 투입액량은 16 ml 임.
 2. AUC 분자량 ; 522, U 분자량 ; 238, AN 분자량 ; 375, Al 분자량 ; 27 을 기준함.

3. Al 도핑 UO_2 분말의 제조

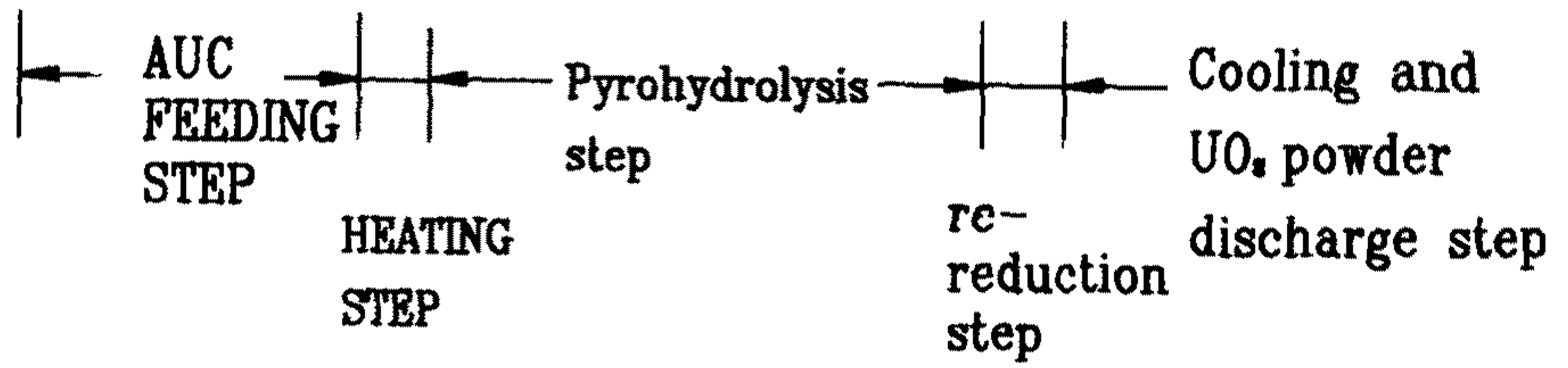
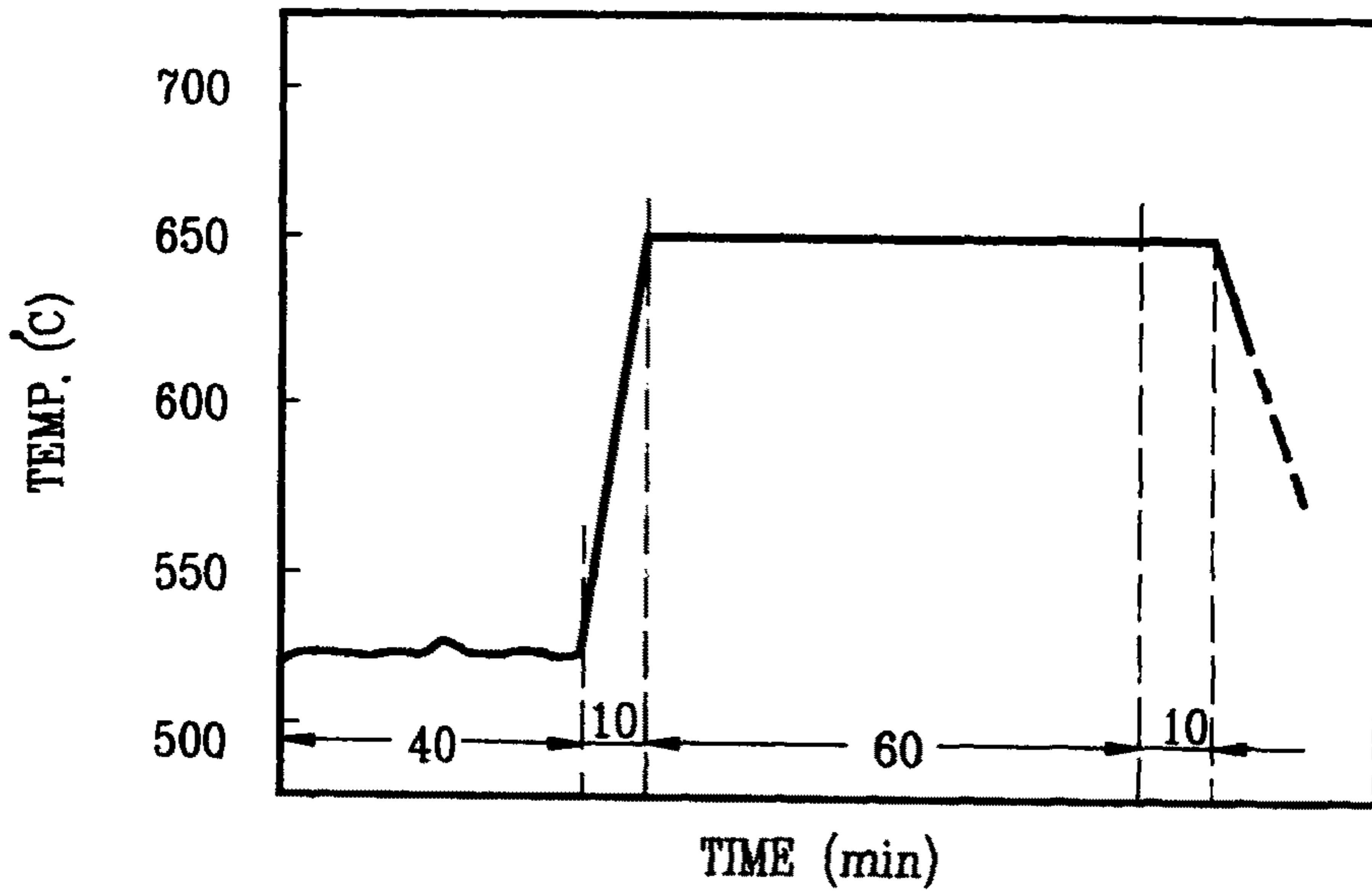
가. 개요

Al-흡착 AUC 입자를 제조하여 UO_2 분말로 변환시킴에 있어서 AUC 결정 표면에 물리적 흡착상태 또는 포집상태에 있는 Al 입자는 고온의 환경(배소 반응)에서 지속적으로 경계면에 붙어 있어야 한다. 본 실험의 관찰과정은 온도변화에 따라 Al 알갱이와 AUC 결정 경계면에서 분리되는 현상의 징후를 직접 관찰해 보는 것과 유동화기의 정상적인 배소, 환원 조건하에서 UO_2 로 변환시켜 얻은 분말의 알루미늄 농도 변동을 확인하기 위하여 질산에 녹여 분석하는 습식법과 분말 그대로 기기분석에 의한 표면분석을 하여 실제의 반응동안에 AUC로부터 Al알갱이가 떨어져 나가는 탈착현상을 확인하여 본다 그리고, 고온의 상태에서 Al 성분이 UO_2 분말 속에서 U 성분과 함께 도핑(doping) 되어 있음을 알아본다.

나. 실험방법

(1) Al-도핑 UO_2 분말 제조 방법

AUC 분말 제조 후 Fig. 2.16 의 반응제어단계를 거쳐 이산화 우라늄 (UO_{2+x})을 만들기 위하여 기체 /고체 유동화기(F.B.R.)를 이용하여 약 500 - 550 °C 의 반응온도범위에서 수증기를 이용하여 유동화 시키면서 배소(calcination) 과정을 거치게 하고, 이때 수소에 의한 환원반응을 시킨다. 그 다음 수증기와 수소 분위기에서 650 °C 까지 가열하고, 수증기 분위기에서 650 °C 를 유지하면서 약 45 - 60 분 동안 열숙성(pyrohydrolysis)을 거쳐 연속하여 약 10 분간 수소를 넣고 재환원(re-reduction) 시켜 UO_2 분말을 Fig. 2.17.1, 2.17.2 의 장치를 이용하여 제조한다. (11)



참고 : 그림의 시간은 소요된 실제의 제조 반응시간임.

Fig. 2.16 Reaction Control Step for Conversion from AUC to UO₂

(2) Al-도핑 UO₂ 분말의 제조장치

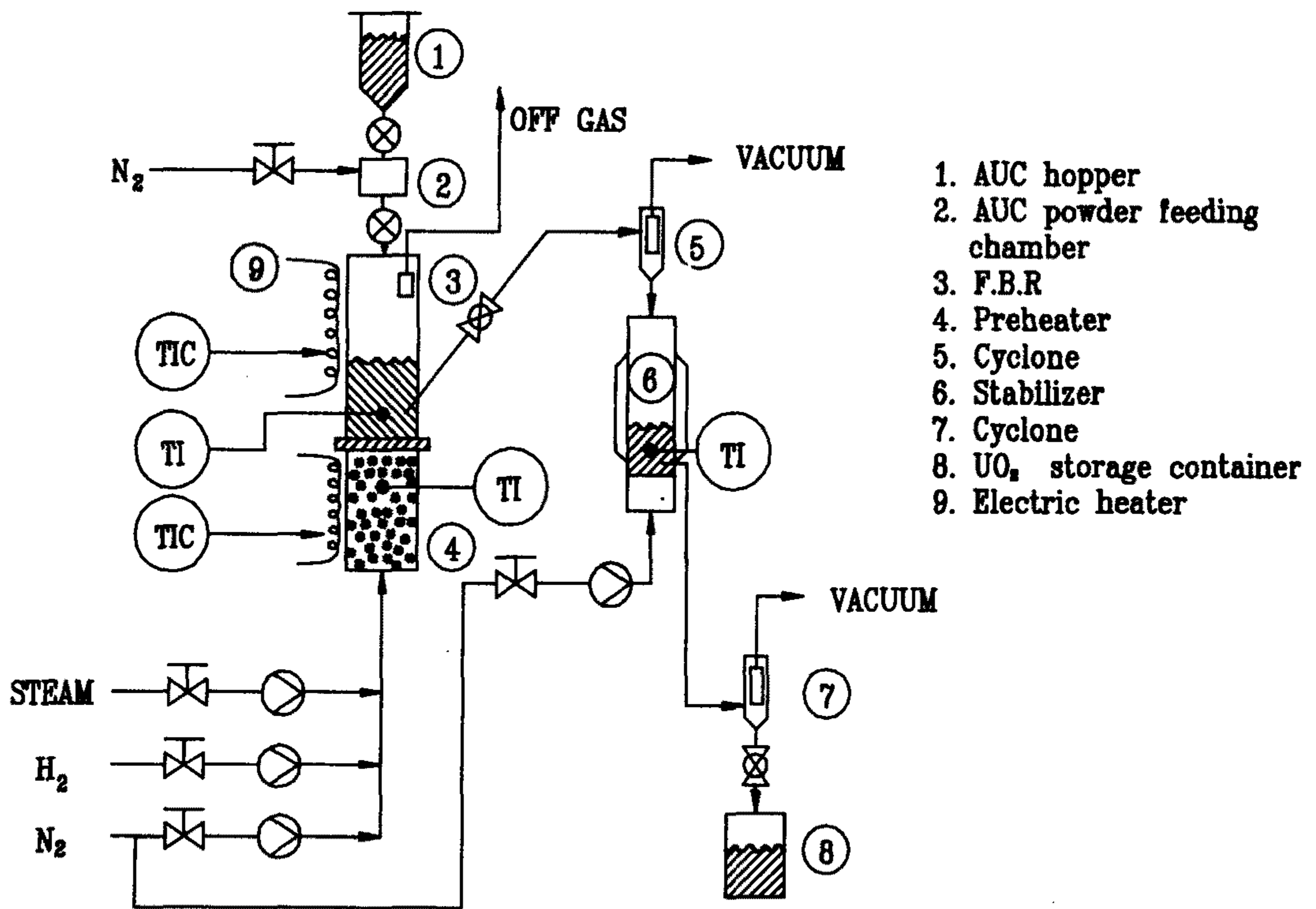


Fig. 2.17.1 Schematic Diagram for Producing Al-Doped UO₂ Powder

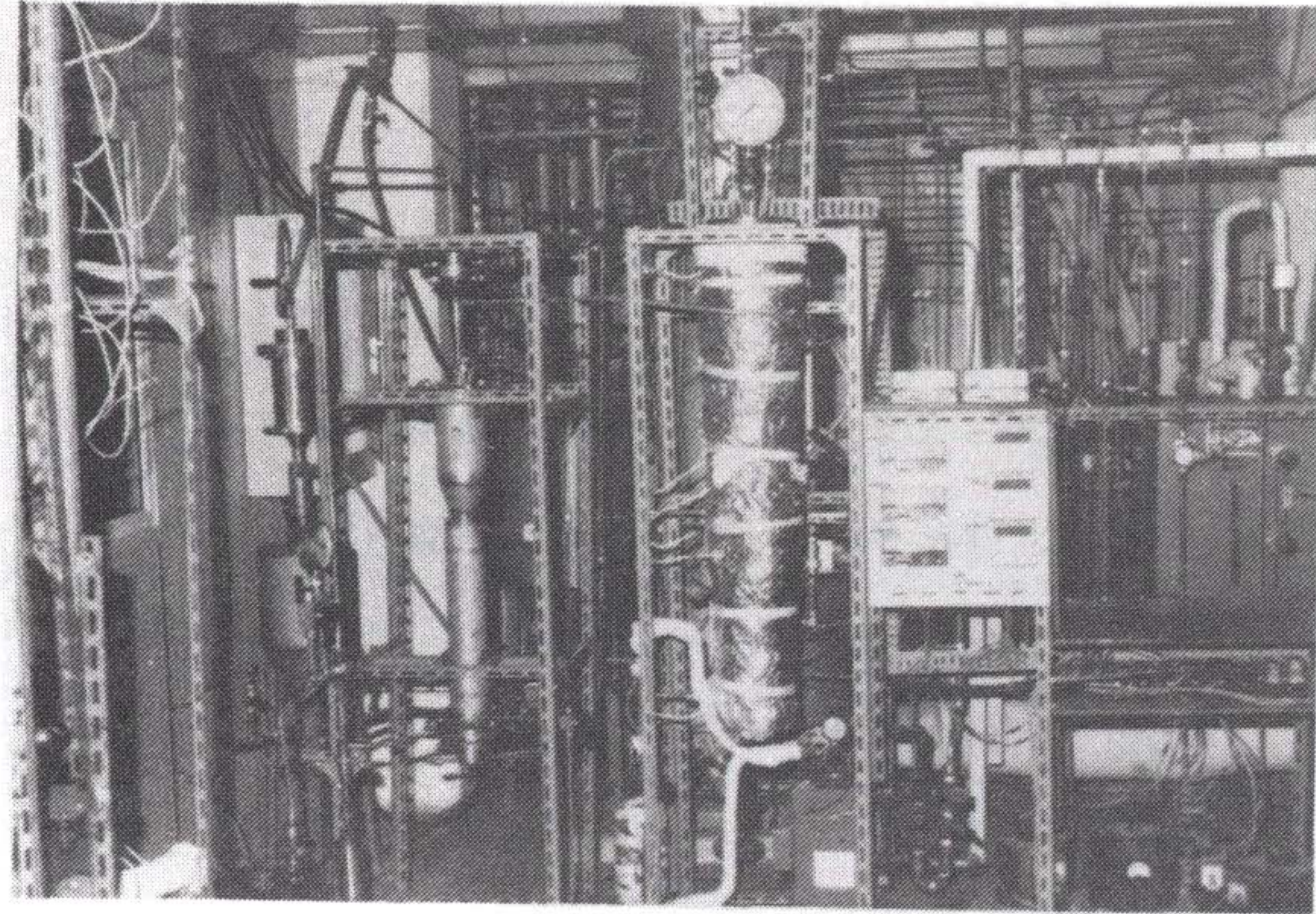


Fig. 2.17.2 Photograph of Experimental Equipments for Producing Al-Doped UO_2 Powder

다. UO_2 상태에서 Al 입자의 안정성 확인

(1) 고온 상태에서의 안정성

AUC 입자를 고온(500 °C)의 급격한 온도환경에 넣으면 AUC 입자의 표면은 균열상태를 나타 내면서 UO_2 상으로 변한다. 이때, AUC 입자표면에 흡착/포집된 상태로 있는 작은 알갱이 형태의 알루미늄 입자는 AUC 표면에 물리적 성질에 의한 흡착으로 있기 때문에 열분해시 AUC 결정표면으로 부터 분리 현상이 발생할 수도 있다. 따라서, 이에 대한 직접적인 확인방법이 우선 필요하다. 알루미늄을 흡착시킨 AUC 를 고온 가열기(muffle furnace) 속에서 질소를 공급하면서 배소반응만을 시키되 상온에서 부터 120, 200, 250, 400, 550, 650 °C 까지 각각 가열한 상태의 AUC 결정표면을 SEM으로 Fig. 2.18 , 2.19 , 2.20 과 같이 관측해 보았다. 가열된 AUC 의 결정표면을 살펴보면 AUC입자 위에 UO_2 상 위에 불규칙한 형상의 입자들이 Al 입자로서 Al 입자가 존재하고 있는 경계면에서는 아무런 분리현상(separation phenomenon)의 징후를 보이지 않고있다. 이런 징후의 관찰에 있어서 650 °C 정도의 온도에서는 UO_2 상의 grain 크기와 Al 성분 알갱이의 크기와 거의 비슷하고, 또한 SEM 사진의 색도가 비슷하여 뚜렷한 현상을 파악하기 어려우나 부분적으로 Al성분 알갱이라고 판단되는 부분에서의 현상으로 보아도 낮은 온도의 표면 관찰과 같게 보인다.

(2) 유동층 반응기에서의 안정성

앞서 Al-흡착 AUC 입자를 고온 가열기에서 처리한 결과 고온 상태에서 알루미늄 입자의 표면 분리 현상이 나타나는 징후를 찾지 못하였다. 그러면 이와같이 고온의 조건만을 부여하고, 기계적인 힘 (유동층 반응기 내에서의

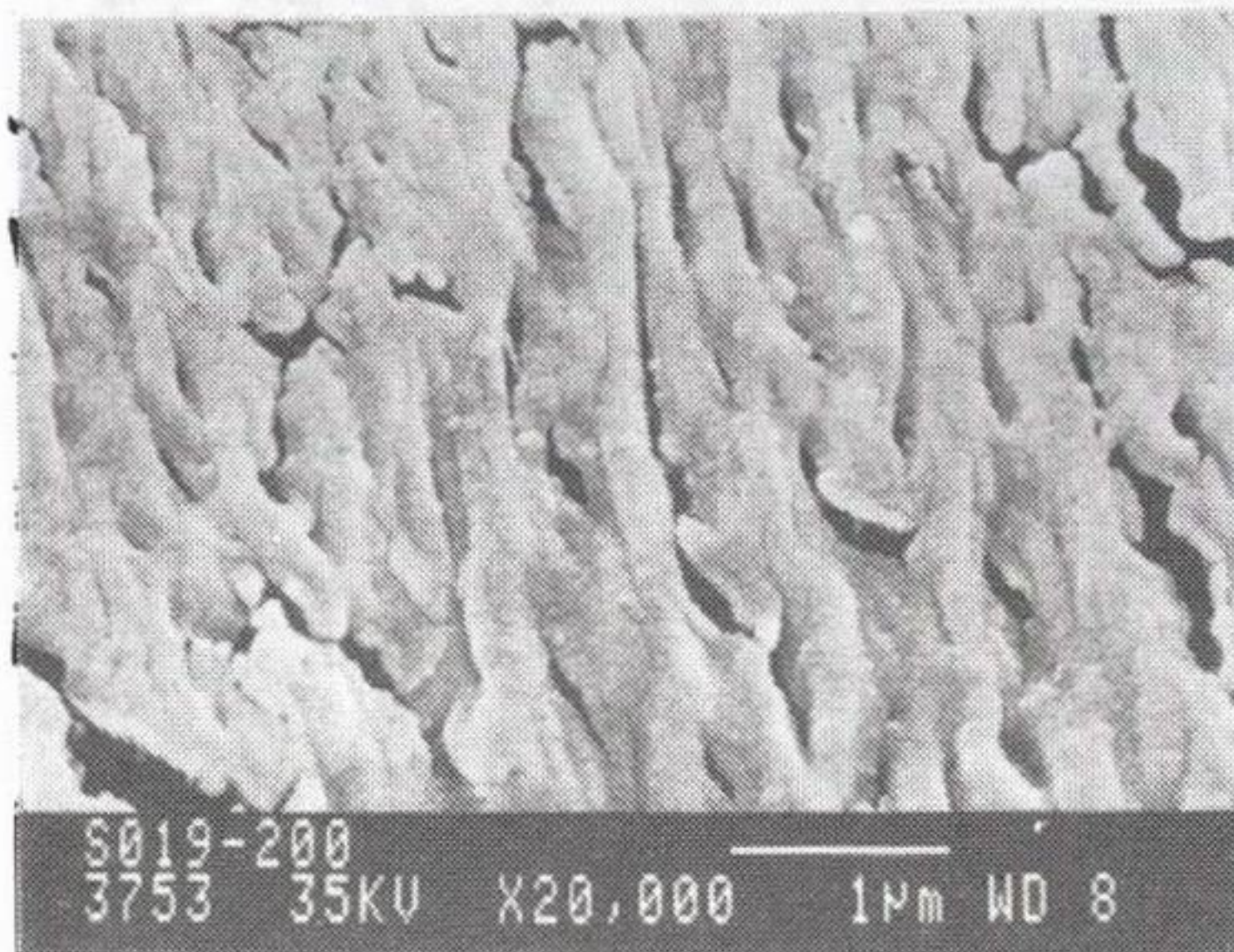
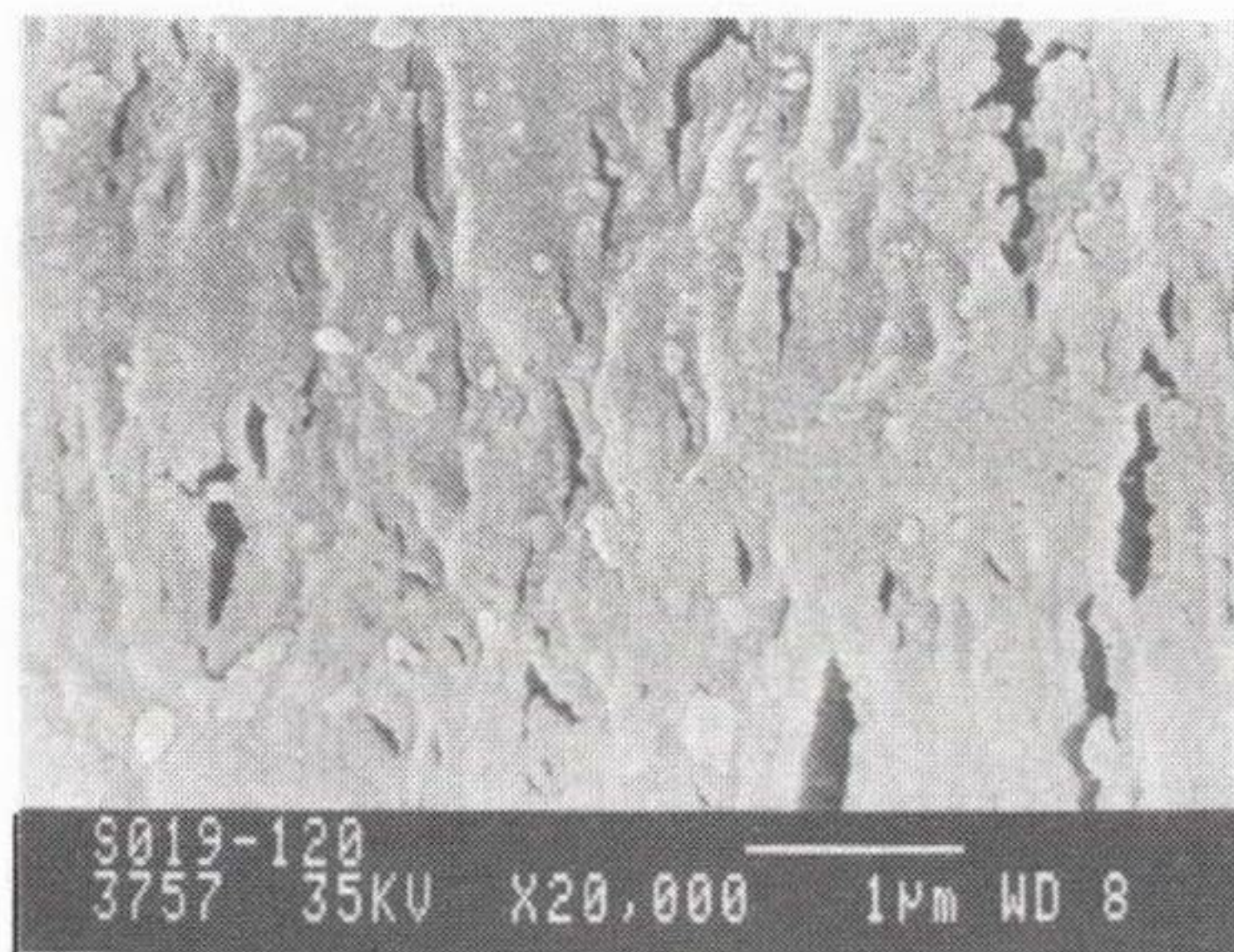


Fig. 2.18 Observed Surfaces for Confirming of Surface Separation
by Conversion to UO_3 or UO_2 from AUC in Muffle Furnace
(Upper : 120 °C, Lower : 200 °C)

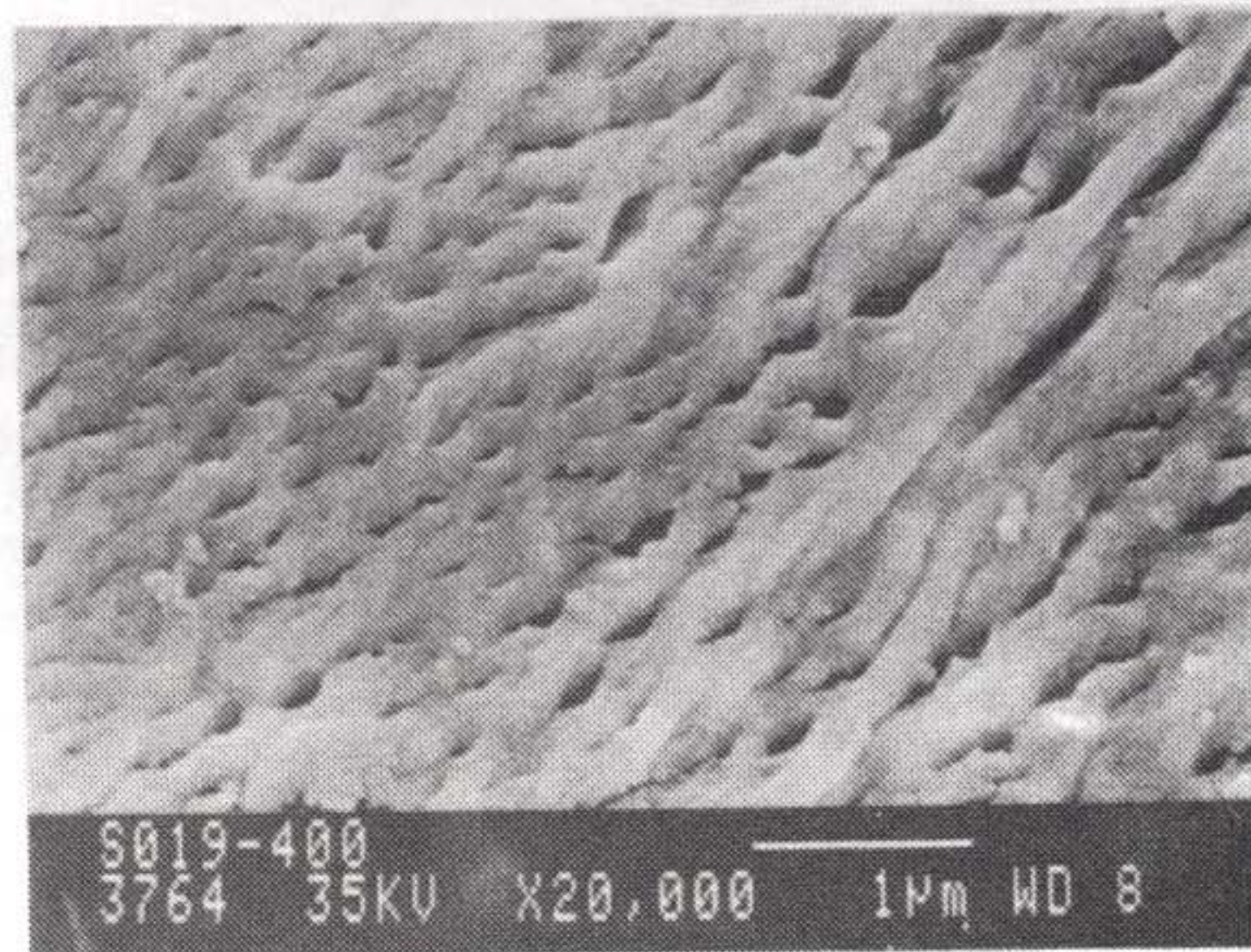
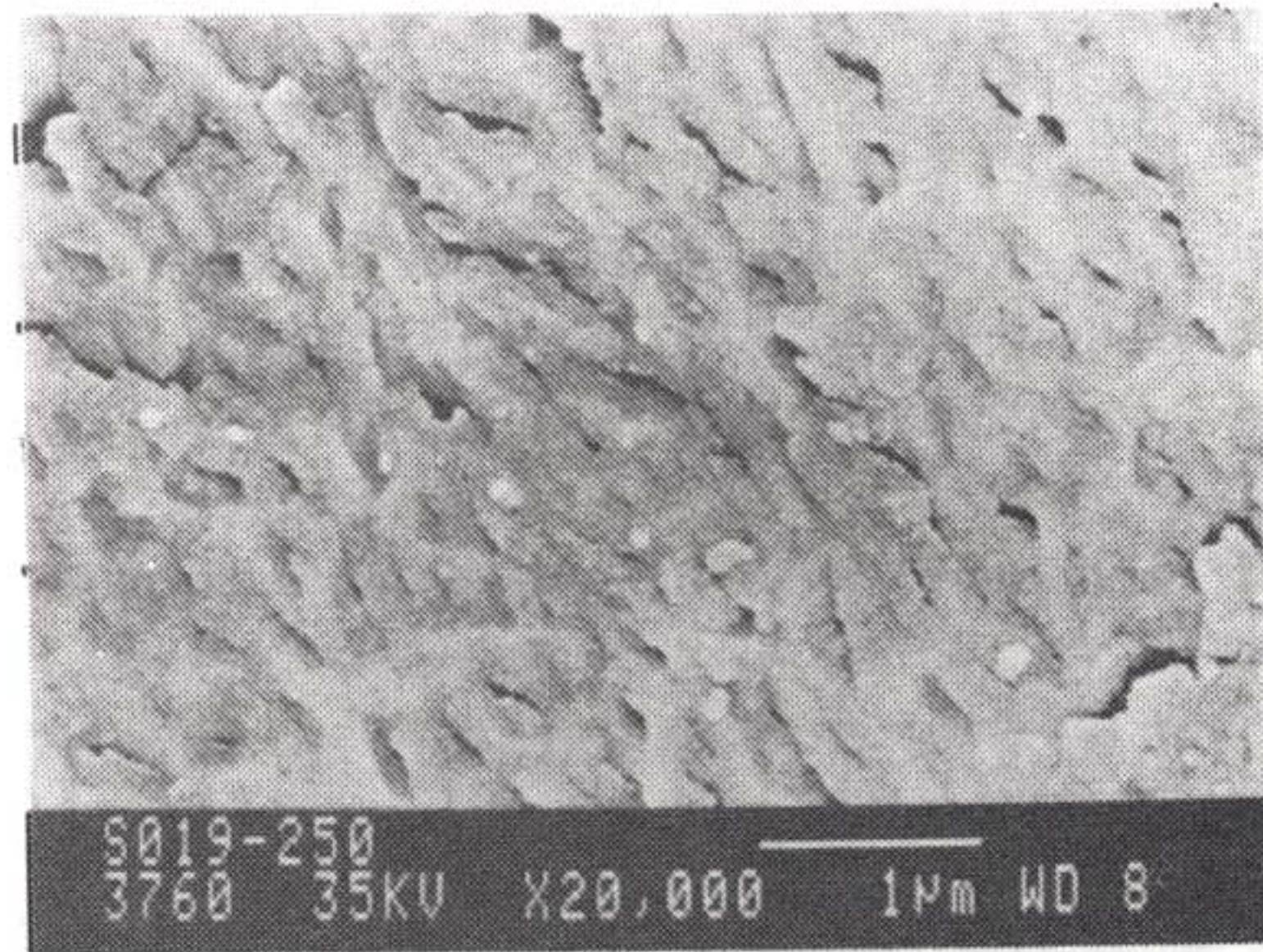


Fig. 2.19 Observed Surfaces for Confirming of Surface Separation
by Conversion to UO_3 or UO_2 from AUC in Muffle Furnace
(Upper : 250 °C, Lower : 400 °C)

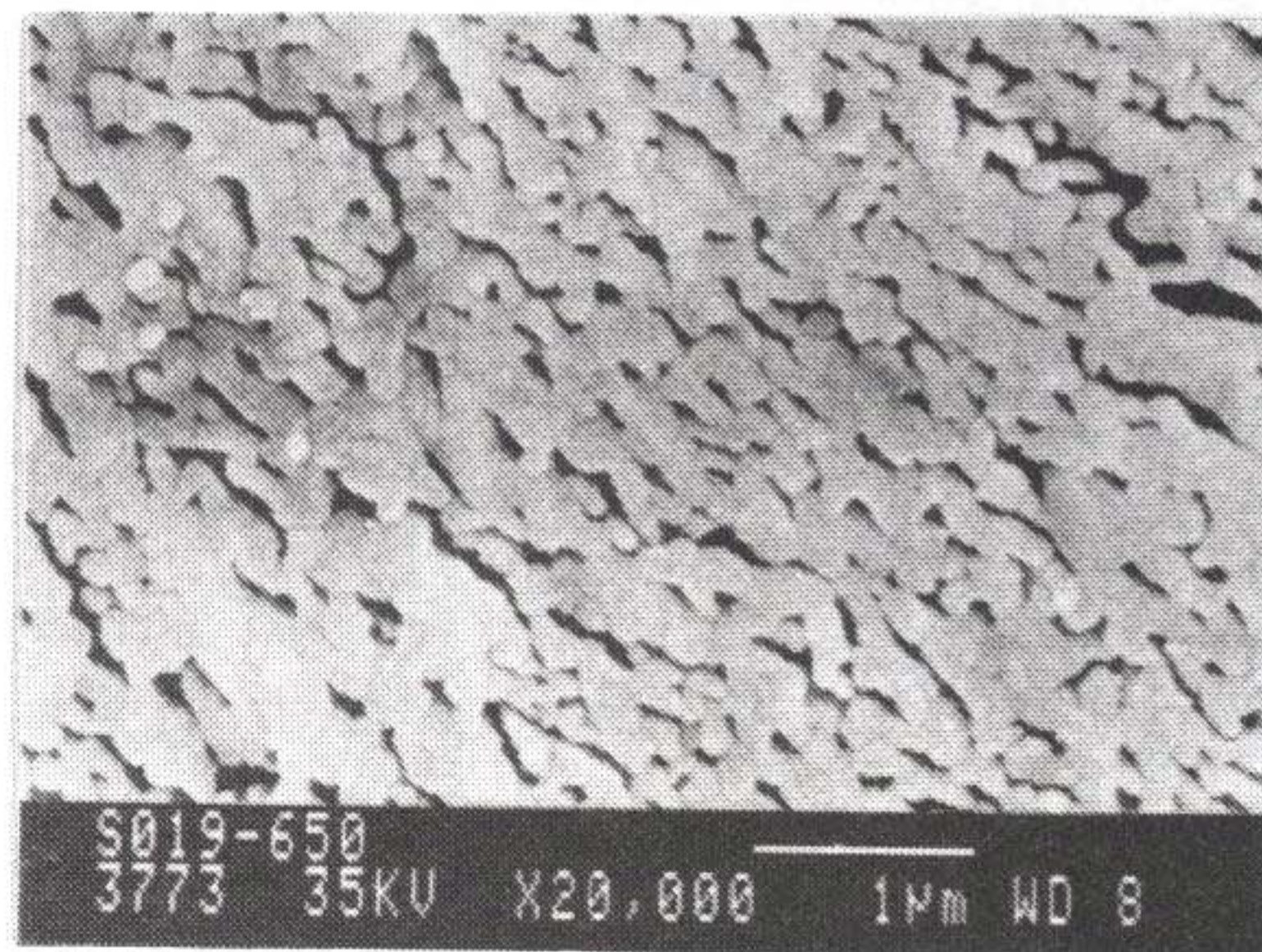
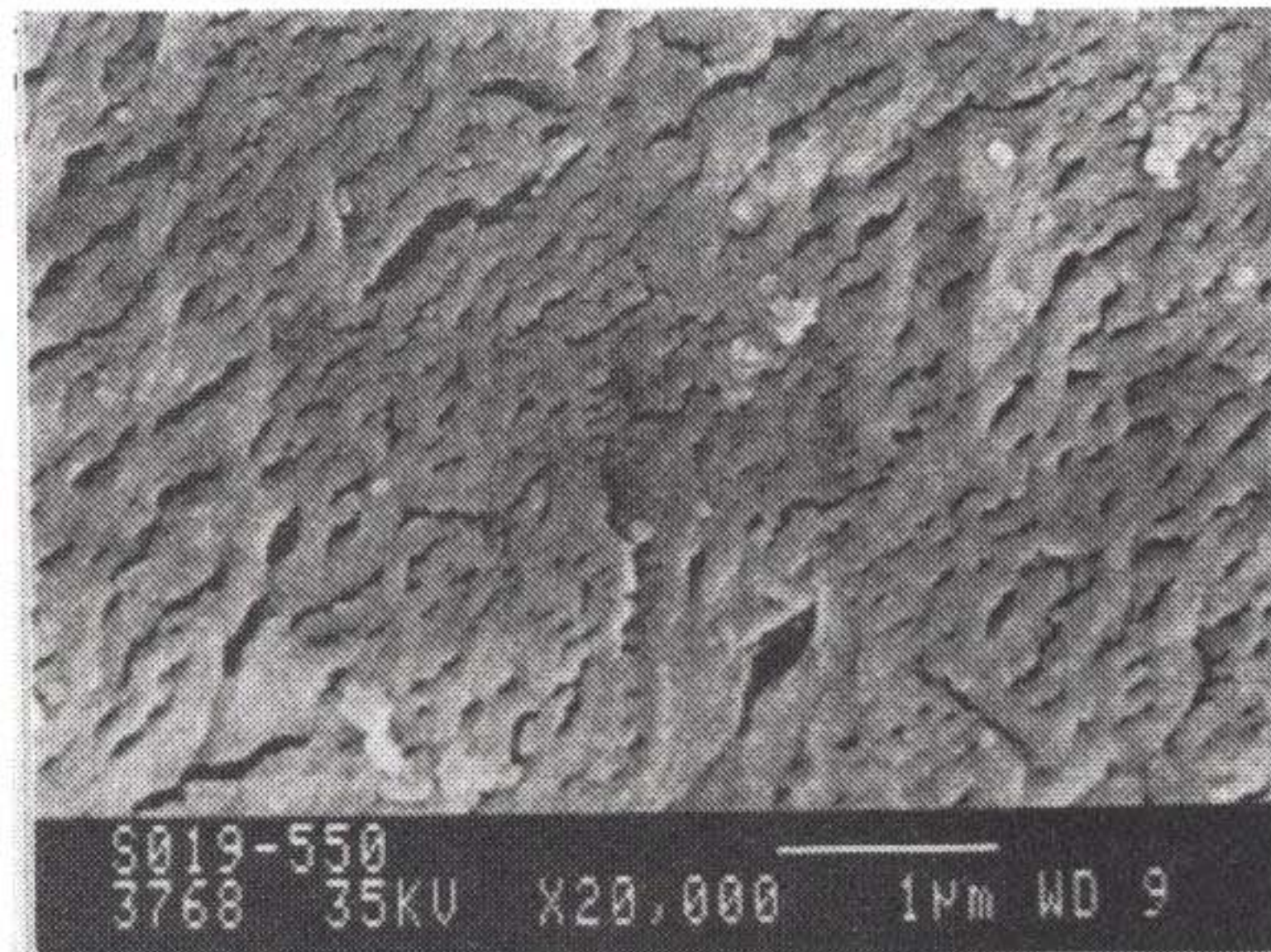


Fig. 2.20 Observed Surfaces for Confirming of Surface Separation
by Conversion to UO_3 or UO_2 from AUC in Muffle Furnace
(Upper : 550 °C, Lower : 650 °C)

혼합 효과)이 부여되지 못한 상황에 비추어 과연, 유동층 반응기와 같이 급격히 혼합되는 상태에서 AUC 입자 표면에 Al 입자의 분리현상이 일어나지 않겠는가에 대한 확인을 하기 위하여 UO_2 분말 제조장치에서 1 시간 이내에 배소반응이 충분히 일어날 수 있는 온도인 350°C 의 온도 조건하에서 배소 과정을 거치게 한 것과 정상적인 UO_2 분말 제조 조건하에서 얻어진 UO_3 또는 UO_2 분말의 표면을 SEM 을 이용하여 Fig. 2.21 과 같이 관측하였다.

Fig. 2.21 의 (A) 는 보통의 UO_2 분말 표면 사진이고, (B) 는 Al 입자가 흡착되어 있는 UO_2 분말 표면 사진으로써 Al 입자라고 판단되는 불규칙한 입자의 흡착 및 포집상태에 있음을 보여준다. 여기에서도 Al 입자가 AUC / UO_3 , UO_2 로 변환되면서 두 상의 경계면에서 분리의 징후를 찾기가 힘들고 그 분리의 흔적을 보이지 않고 있다. Fig. 2.21의 (B) 에서도 그 분리의 흔적은 없지만 분리될 수 있는 양이 나타날 수 있는 Al 입자가 UO_2 결정 표면에 adhering 되어 있으므로 이런 Al 량을 정량적인 량으로 재확인하기 위하여 불순물(impurity) 분석을 하였다. 따라서, AUC 상과 유동화기에서 얻은 UO_3 상 (350°C), UO_2 (650°C) 상의 분말 그대로 ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis)를 이용하여 분석한 결과, 앞서 언급되었던 바와같이 적은 량의 Al 을 함유하고 있고, 또한 포집되어 있기 때문에 Al 량을 확인할 수 없었다. 따라서, 습식법으로 분석하기 위하여 분말을 강한 질산에 용해하고, ICPAES 기기를 이용하여 Al 원소를 분석한 결과 Table 2.7 에 나타내었다. Table 2.7 의 결과를 보면 S035 샘플의 경우 Al 잔유량의 비율은 약 95 % 이고, S036 + S037 의 평균 Al 잔유량의 비율은 약 65 % 로써 AUC 에 포함되어 있는 Al 함유량의 변동율은 최대 30 %로 나타났다. 이같은

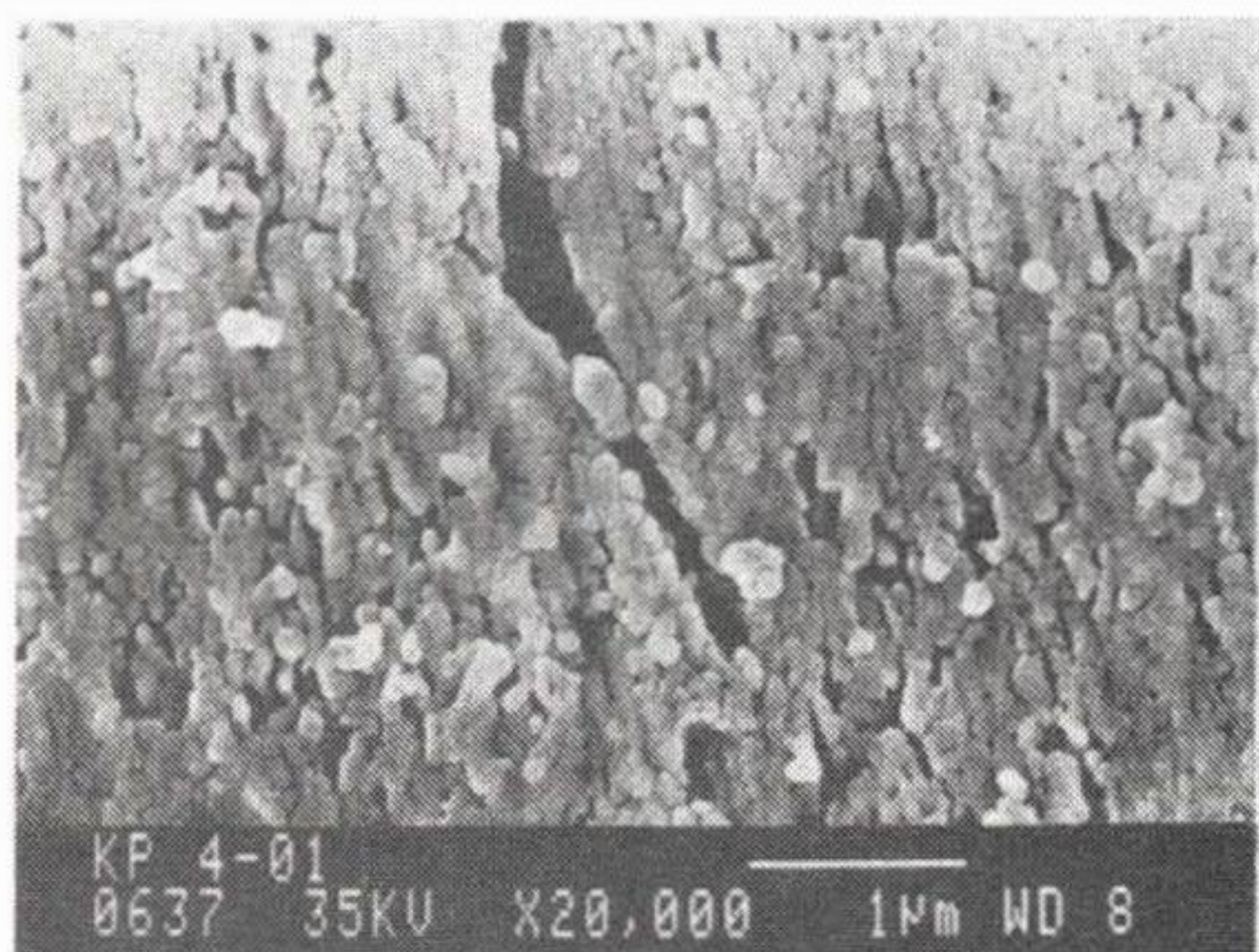
변동은 초기의 배소반응 동안에 Al 알갱이의 분리현상이 거의 나타나지 않지만 환원반응시 UO_3 및 UO_2 결정표면의 변화 즉, 확산 및 재결정화 단계를 거치는 동안 우라늄 산화 결정립과 알루미늄 산화 결정립의 재배열 과정에서 Al 함량의 변화가 촉진되었을 것으로 보여진다.

Table 2.7 Results of Aluminium Concentration Analysis in AUC, UO_3 and UO_2 Phase

분말의 종류	ICPAES 분석		
	샘플번호	S036 + S037 평균	S035
AUC 상		126 PPM/U	132 PPM/U
UO_3 상		90 PPM/U	-
UO_2 상		81 PPM/U	126 PPM/U

참고 : UO_3 , UO_2 은 정상적인 유동화 공정에서 만든 분말이다.

(A)



(B)

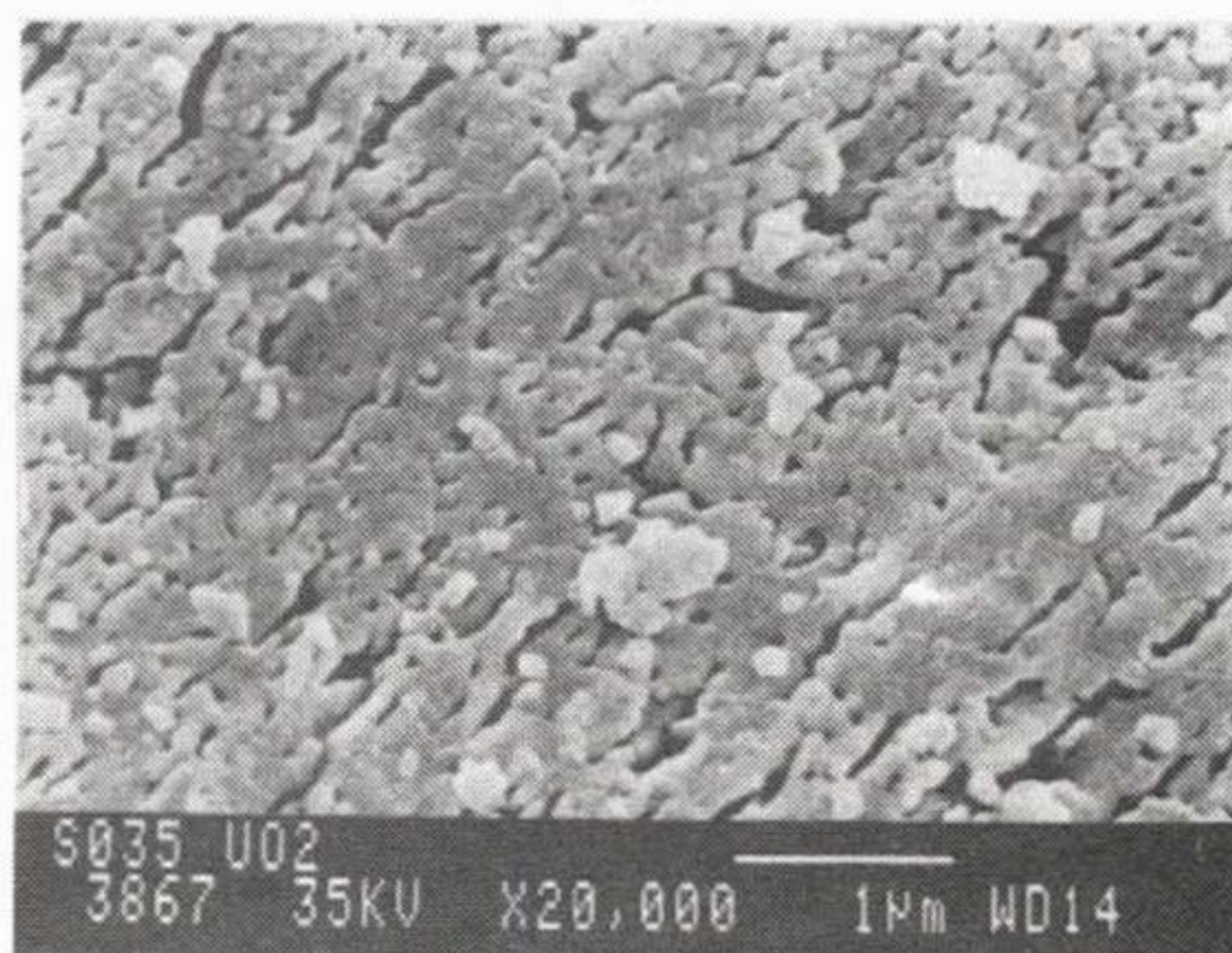


Fig. 2.21 Observation with Surface Separation of Al Particles in Conditions with Calcination or/and Reduction in Fluidized Bed Reactor

4. 결 론

- (1) AUC 침전공정중에 $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (AN) 용액을 첨가하여 AUC 침전과 함께 침전반응을 시킴으로써 생성된 $Al(OH)_3$ 입자의 크기는 대부분 $< 0.3 \mu m$ 크기를 갖으며, 주입용액의 농도가 높을수록 생성입자의 크기는 커지고 흡착율도 높아진다. Al 투입량 (mg-Al) 과 흡착율 (θ)의 관계는 다음과 같다.

$$\theta = \frac{0.180 C_M^{0.725}}{1 + 0.180 C_M^{0.725}}$$

따라서, 본 연구에서 AUC 에 약 150 PPM/ U 의 Al 을 함유시킬 경우 흡착효율은 약 70 - 80 %로 나타났다.

- (2) 본 연구의 AUC 입자표면에 흡착된 Al 알갱이의 포집 (inclusion) 상태는 AUC 침전공정이 끝나기 약 10 - 20 분전 (UN 용액 공급 완료전)에 Al 투입액을 넣어 포집한것으로 20 분 이상 포집시키면 포집정도가 매우 깊숙한것으로 관측되었다.
- (3) Al 용해액이 AUC 침전용액과 만나면 급격한 침전현상이 발생되므로 Al 용해액의 주입구 선택은 AUC 침전용액과 혼합 및 분산력이 가장 큰 곳을 선정한다. 즉, AUC 슬러리 순환펌프 입구측에 주입한다.
- 그렇지 않을 경우 Al 성분이 국부적으로 과포화상태로 되어 급격한 침전물이 생기고, 그 Al 입자의 강한 응집 (coagulation) 현상으로 발전되어 큰입자를 쉽게 만든다.

- (4) Al 원소분석에 있어 우라늄 성분을 제거하기 위해 용매추출시 산도의 유지는 3 - 6 N 정도 유지하는 것이 좋으며, 용매추출 결과 약 10 - 20 %의 Al 성분이 용매 추출액층으로 딸려가는 것으로 나타났다.
- (5) AUC 분말을 < 650 °C 의 여러 단계별 온도에서 배소반응만을 시키고 UO_3 / UO_2 결정표면을 SEM 촬영으로 직접 관찰해 보면 Al 입자와 AUC 입자의 경계면에서 분리현상의 징후를 전혀 보이지 않고있다. 따라서, AUC 입자속에 포집된 Al 입자는 배소과정의 AUC / UO_3 상변환으로 인한 분리 (separation) 가 쉽게 일어나지 않는것으로 관측되었다.
- (6) AUC 분말을 정상적인 UO_2 분말로 변환시키면 그 분리현상을 SEM 촬영으로 관찰이 어느 정도 가능하나 그 량의 변화는 알수 없다. 따라서, UO_2 분말의 Al 원소 함량 변화를 ICPAES 로 분석한 결과 UO_2 분말에는 약 65 - 95 %의 잔여 Al 량이 있음을 보여 주었다.

참고 문헌

1. J.M. Horn, JR. and G.Y. Onoda, JR., "surface Charge of Vitreous Silica and Silicate Glasses in Aqueous Electrolyte Solutions", J. Am. Ceramic Soc., 61 (1978) 523
2. Y. Hirata, H. Minamizono, and K. Shimada, Yogyo Kyokai Shi, 93 (1985) 46
3. Weiser H.B., "Inorganic colloid chemistry II, the hydrous oxides and hydroxide", John Wiley and Sons, Inc. New York, N. Y. (1935) P142
4. C.S. Hsi, F.S. Yen, Y.H.Chang, "Characterization of co-precipitated $Al_2O_3 - SiO_2$ gels", J. Materials Sci., 24 (1989) 2041
5. Charles F. Baes, Jr., and Robert E. Mesmer, "The Hydrolysis of Cations", Robert E. Krieger Publishing Co., (1986) P120
6. Darsh T.W., Martin E.G., and Dinesh O.S., "Surfactants in chemical /process engineering ", Vol. 28, Marcel Dekker, Inc., New York and Basel, (1988) P416
7. McAtee, J. L., Jr. and Wells, L. M., J. Colloid Interface Sci., 24, (1967) 203
8. Stumm, W. and Morgan, J. J., "Aquatic Chemistry", Wiley-Interscience, New York, (1981)
9. James, R. O. and Healy, T. W., J. Colloid Interface Sci., 40,(1972) 53
10. Arthur W. Adamson, "Physical Chemistry of Surfaces", 3rd Ed., John Wiley, (1976)
11. 장인순 외, 핵연료 변환 재변환 공정 개선 연구, KAERI/RR-908/89 (1989)

여 백

제 3 절 구형 Gd_2O_3 분말제조에 관한 연구

목 차

1. 서론	150
2. 이론적 배경	154
3. 실험	158
가. 시료의 제조	158
나. 실험 장치 및 방법	159
다. 분석	163
4. 실험 결과 및 고찰	163
가. 가돌리늄 화합물의 확인	163
나. [Urea]/[Gd ³⁺] 농도비에 따른 Gd(OH)CO ₃ ·H ₂ O의 수율	170
다. 반응온도에 따른 영향	172
라. pH 변화	174
마. 숙성시간에 따른 영향	179
바. 농도변화에 따른 영향	183
사. 생성 가스의 영향	185
아. 여액의 처리	187
5. 결론	188

참고문헌

표 목 차

Table 3.1. Induction Periods According to Reaction Temperature (at [Urea]/[Gd ³⁺]=30)	161
Table 3.2 Yields of Gd for Precipitate Recovered by Centrifuge.....	170
Table 3.3 Particle Size and Zeta Potential According to Aging Time.	180

그림 목 차

Fig.3.1	The LaMer Model for Monodispersed Particle Formation ...	155
Fig.3.2	Experimental Apparatus	160
Fig.3.3	Flow Chart for the Production of Gd ₂ O ₃ Powders	162
Fig.3.4	Infrared Spectrum of Gd(OH)CO ₃ .H ₂ O Particles	164
Fig.3.5	X-ray Diffraction Patterns of Gd(OH)CO ₃ .H ₂ O (A), cubic Gd ₂ O ₃ (B), monoclinic Gd ₂ O ₃ (C)	166
Fig.3.6	DTA and TG Curves of the Calcination of Gd(OH)CO ₃ .H ₂ O in the Nitrogen Atmosphere	167
Fig.3.7	Infrared Spectra of the Precipitated Gd(OH)CO ₃ .H ₂ O Particle (A), the Thermally Treated Ones up to 270°C(B) and Those up to 800 °C(C)	169
Fig.3.8	Plots of Percentage Yields vs. [urea]/[Gd ³⁺] for Precipitate Recovered by Centrifuging.(T=85°C,[urea]/[Gd ³⁺] =0.4 M, and Aging Time=60 min.).....	171
Fig.3.9	SEM Photographs of Gd Compounds (upper:commercially available Gd ₂ O ₃ particle, low:prepared Gd(OH)CO ₃ .H ₂ O) ...	173
Fig.3.10	SEM Photographs of Gd(OH)CO ₃ .H ₂ O Particles According to the Change of Reaction Temperature ([Gd ³⁺]=0.4 M, [urea]/ [Gd ³⁺]=30 and aging time=60 min.).....	175
Fig.3.10.1	SEM photographs of Gd(OH)CO ₃ .H ₂ O particles according to	

	the Change of Reaction Temperature ($[\text{Gd}^{3+}] = 0.4 \text{ M}$, $[\text{urea}]/$ $[\text{Gd}^{3+}] = 30$ and Aging Time = 60 min.).....	176
Fig.3.11	Trace of pH Against Reaction Time of Urea and $\text{Gd}(\text{OH})\text{CO}_3 \cdot$ H_2O Obtained at 85 °C	178
Fig.3.12	Effects of Aging Time on the Particle Size and zeta Potential	181
Fig.3.13	SEM Photographs of $\text{Gd}(\text{OH})\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Particles Prepared According to the Change of Gadolinium Concentration ($[\text{urea}]/[\text{Gd}^{3+}] = 30$, Aging Time = 60 min.)	184
Fig.3.14	SEM Photograph of Gd Compound Produced with Trichloro- Acetic acid	186

1. 서 론

원자력 발전과 더불어 경제성을 높이려는 노력은 오래전부터 있어 왔다. 이런 노력의 일환으로 무엇보다 먼저 irradiation 중 핵연료 파손을 최소화시켜 파손으로 인한 조기 발전 중단, 그로 인한 처리 비용등 핵연료 주기비의 막대한 손실을 막는 노력이 있어 왔고 최근에는 발전 기술과 연료의 제조 기술 향상으로 연료봉 손실율이 0.001이하로 줄어드는등 현저히 개선되었다 [1].

그러나 최근들어 사용후 핵연료의 처리에 관한 국제적인 엄격한 규제로 인해 재 활용이 용이하지 않으며, 개발에 드는 경제적 부담 역시 현재로는 막대하다. 또 우라늄 자원이 한정되어 있고 몇번의 중대한 원전사고 이후 원자력 이용에 관한 안전규제가 더욱더 강화되고 있는 등, 현재로서는 우라늄을 주원료로하는 수냉각 원자로인 LWR 과 PHWR 의 보다 높은 경제성 제고는 말할것도 없고 안전사고 위험 가능한 횟수를 줄이려는 노력이 여러 나라에서 계속되고 있다. 이러한 노력으로 PWR 의 경우 연료 장전주기를 장주기화하고 여기에 알맞는 노심관리와 핵연료 장전 패턴 기술이 개발되고 있다.

장주기화를 함으로써 PWR 의 경우 핵연료의 농축도가 증가되고 이런 결과로 높은 연소도를 얻게 된다. 일반적으로 핵연료 재장전 시기를 연장함으로써 얻어지는 효과는, 빈번한 핵연료 교체에 따른 발전 중단 횟수가 줄고, 교체에 따른 비용 절감, 방사선 피폭량 억제 등의 효과를 볼 수 있으며 이외에도 핵연료 주기 비용에 상당한 절감효과를 볼 수 있는데 구체적으로 살펴보면 재장전 주기를 18개월로 연장하고 목표 연소도를 45MWd/kg-U 으로 잡을때 5 %우라늄이 절감됨으로서 우라늄 자원의 효율적 이용이 가능하고 이외 가공비, 저장비, 재처리비용 등의 절감효과를 얻을 수 있다.

연소도를 더 증가시킬수록 이와같은 절감효과가 계속 증대된다.

이러한 여러가지 잇점 때문에 각 원자력국들은 앞다투어 장주기 발전, 장주기 연료 개발에 박차를 가해 왔으며 이에 상당한 정도 고연소를 실현한것으로 보고 되고 있다. 일본의 경우 역시 현재, 연소도 39 MWd/kg-U 에서 48 MWd/kg-U 로의 고연소, 장주기 시대에 돌입한 것으로 발표되고 있다. 대개 각국에서 현재 개발 혹은 목표로 삼는 연소도는 45MWd/kg-U 에서 55 MWd/kg-U 정도이다.

그런데 연료 재장전 주기를 18 개월로하면 통상 최적연소도가 45MWd/Kg-U 으로 알려지고 있으며 이런 경우 농축도가 3.5%를상회할 것으로 전망되기 때문에 가연성 독극물의 사용은 필수적으로 받아들여지고 있다.

가연성 독극물이 irradiation 에서의 역할을 보면, 반응초기 연소되면서 초기 잉여 반응도를 억제시키고 또한 hot channel 효과를 억제하여 균일한 출력분포를 유지시켜 준다.

중성자 흡수제는 여러종류가 있으며 제어제로 사용되는 물질도 다양하다. 통상 중성자 흡수제는 그 분류를 크게 2가지로 구분하여 별도의 중성자봉을 사용하는 비균일 그룹과 중성자 흡수물질과 UO_2 가 균일혼합된 균일가연성 독물질로 구분한다. 고전적인 비균일 중성자 제어봉으로 Ag-In-Cd 합금봉이나 B_4C 봉이 사용되었으나, 최근들어 이부분에서 개량형 가연성 독물질이 개발 되었는데 이들은 Borosilicate 유리wa B_4C 유리wa Al_2O_3 matrix 에 균일분포 시킨 Al_2O_3 봉 등이다.

이중에서 현재 웨스팅하우스나 Combustion Eng. 등 주로 미국에서는 봉소가 함유된 Al_2O_3 - B_4C 가 사용되어 오고 있다. 이에 반해 균일 가연성 독물질봉으로는 UO_2 소결체표면에 Boride 를 도포시킨 반균일 가연성 독물질과 UO_2 입자와 Gd_2O_3 가 완전 혼합된 완전 균일 가연성 독물질로 구분

된다. 특히 Gd_2O_3 는 다양한 fuel management 와 연료주기에 대한 상당한 유연성을 수용할 수 있기 때문에 가장 관심을 끄는 가연성 독물질봉으로 개발되고 있고 여러나라에서 사용되고 있다 [1].

일반적으로 $Gd_2O_3-UO_2$ 핵연료의 고연소 장주기 핵연료로써 갖추어야 할 특성으로는 균일도가 높아야 하고 입도 크기가 적어야 한다. 균일도가 높아야 하는 이유로는 $Gd_2O_3-UO_2$ 핵연료 소결체에 free Gd_2O_3 나 free UO_2 가 남아있으면 혼합된 $Gd_2O_3-UO_2$ matrix 등과의 열팽창 계수가 다르기 때문에 irradiation 시 고온에서 서로 다른 열팽창으로 인한 핵연료의 파손이 우려되기 때문에 높은 균일도를 유지해야하고, 입도크기가 클 수록 Gd^{157} 이 중성자를 흡수하여 외리가 중성자 흡수에 비활성 Gd^{158} 으로 변화하기 때문에 중성자 흡수에 있어 자기 차폐 효과를 가져올 수 있고, 또 Gd_2O_3 의 입자가 클 수록 UO_2 와 완벽한 solid-solution 의 형성이 어렵기 때문에 입자가 큼으로 인해 열팽창에 영향을 미치게된다. 이제까지 $Gd_2O_3-UO_2$ 혼합 분말 제조 방법을 보면, Gd_2O_3 분말과 UO_2 분말을 단순 혼합하여 혼합분말을 제조하는 mechanical mixing method 와 AUC 나 ADU 와 공침에 의해 혼합 분말을 제조하는 coprecipitation method, 끝으로 sol-gel 에 의한 방법으로 구분되어 왔다.

그러나, coprecipitation 과 sol-gel 방법은 현재까지 실험실적 경험에 국한되어 있는데, 이는 coprecipitation 의 경우 AUC 나 $Gd(OH)_3$ 혹은 $Gd_2(CO_3)_3$ 의 침전 pH 가 다름으로 인해 Gd 의 yield 에 문제가 있고, 역시 배소/환원 과정에서 배소온도가 다르기 때문에 에너지 소모가 클 것으로 예상되며 sol-gel 의 경우 제조된 sphere 의 hardness 가 강하기 때문에 소결체 제조가 어렵고 또한 공정도 기존 공정들 보다 복잡한 편이다. 그러므로 이런 이유로 해서, 독일등에서는 $Gd_2O_3-UO_2$ 혼합분말 제조를 위해

mechanical mixing method 로 상용 혼합분말을 제조하고 있다.

그러나 혼합 분말 제조를 위해 제공되는 Gd_2O_3 의 입자크기와 모양은 매우 불규칙하여 유동성이 떨어져서 균질 혼합 분말 제조에 어려움이 따르고 있고 이를 해소키위해 다양한 혼합기법 들이 개발되고 있으나 분말 자체의 개선 없이 혼합기법만의 개선으로 만족할 만한 균일도를 얻지 못하고 있는 실정이다.

그러므로 본 연구는 우선 구형 Gd_2O_3 를 제조하는 공정을 개발하는데 목적이 있으며 제조된 구형 Gd_2O_3 가 핵연료로써의 가능성을 확인하였고, 이어 구형 Gd_2O_3 화합물 제조에 미치는 공정 변수의 영향이 고찰되었다.

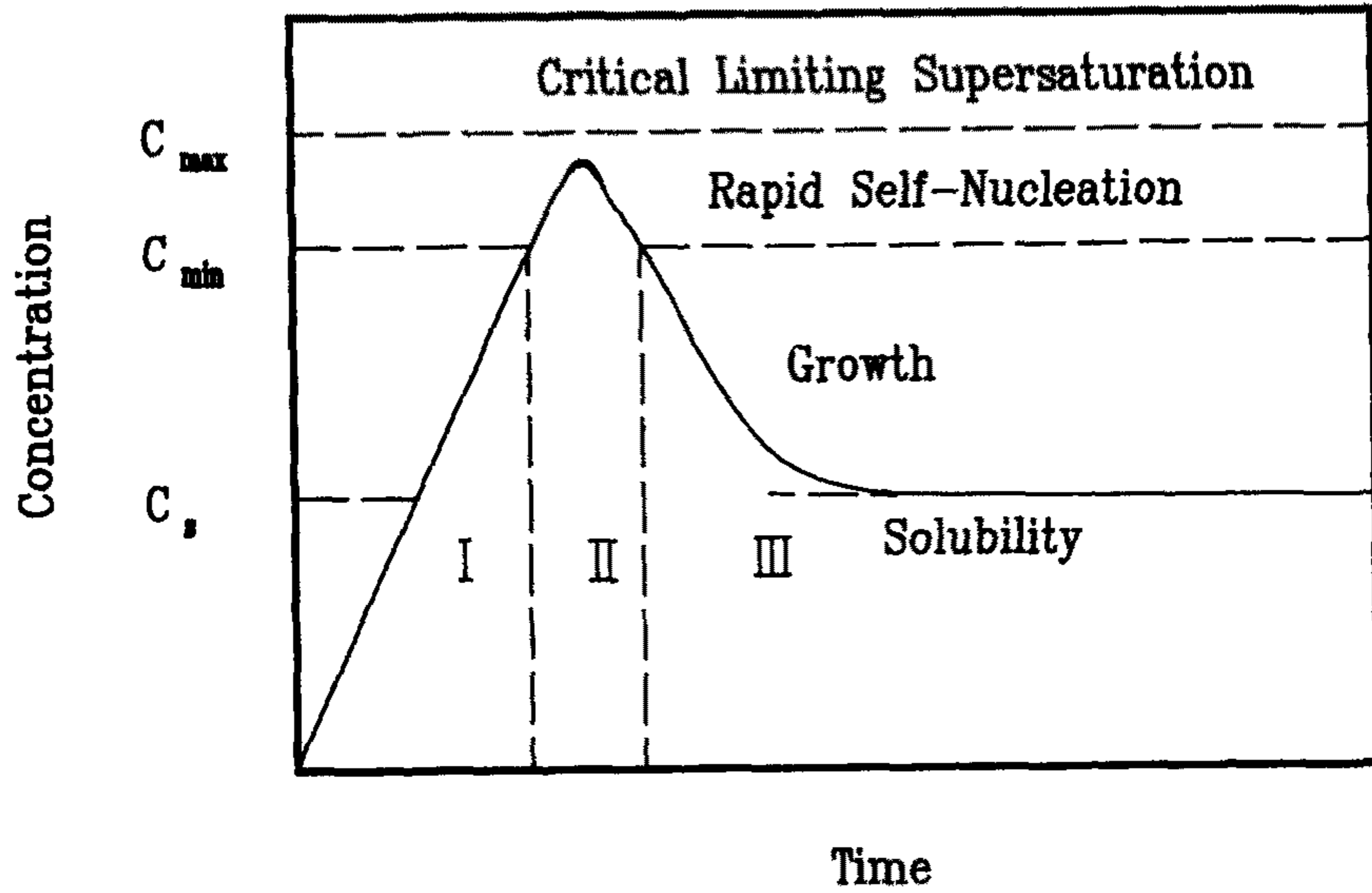
2. 이론적 배경

액상으로부터 monodisperse 된 particle의 제조 방법은 이미 많은 route가 알려져 있지만 그림(3.1)과 같은 LaMer diagram 이 잘 사용되고 있다[2]. 그림(3.1)은 monodisperse 된 particle의 생성 및 성장에 대한 그림으로써 반응시간의 경과에 따라 solute(monomer) 농도와의 관계를 간략하게 나타낸 것이다.

그림의 I 단계에서는 inert compound 가 매우 느린 decomposition 에 의하여 monomer 를 생성하거나 , precipitates 의 precursor 로서 용해도가 매우 적은 soluble complexes 의 형성에 의해서 solute (monomer) 의 농도는 증가를 계속하게 된다.

시간의 경과에 따라 solute 의 농도 C 가 증가하여 C_{min} 에 도달하면 nucleation 단계 (II) 를 맞이하게 되는 데 이 단계에서 곧 바로 핵을 형성하는 것이 아니고 solute 의 농도는 잠시동안 상승 국면을 유지하다가 nucleation 단계를 맞이하게 된다. 핵생성으로 인해 용액 안의 solute 가 급격히 소모 되면 solute 의 농도는 떨어지게 되고 C_{min} 에 다시 도달하면 nucleation은 종료되며 solute 농도가 물질의 용해도 곡선 (solubility level) 인 C_s 에 근접 할때 까지 입자들은 성장을 계속하게 된다.

그러나, 만약 nucleation rate 가 충분히 높지 않으면 (즉, solute의 농도 C 가 C_{min} 과 C_{max} 사이에서 정체되고있으면) 핵이 생성되면서 생성된 핵의 성장이 동시에 일어나게 되어 이런경우, monodispersed particle은 얻을 수 없게 된다.



- C_s : solubility
- C_{min} : minimum concentration for nucleation
- C_{max} : maximum
- I : prenucleation period
- II : nucleation period
- III : growth period

Fig.3.1 The LaMer Model for Monodispersed Particle Formation

대체적으로 monodispersed particle 을 얻는 방법은 용액속에서 nuclei 를 일시적으로 형성시킨 후 형성된 nuclei 들을 매우 느리게 성장(growth) 시킨다는 것이 방법의 초점이 되며 가돌리늄 화합물의 경우 Urea 가 매우 느리게 thermal decomposition 되는 것을 이용하여 구형의 monodispersed particle 을 얻을 수 있는 것이다. 일반적으로 대부분의 metal oxide, sulfide, phosphate 와 같은 화합물의 생성시 용액중에 포함되어 있는 species 는 hydroxide ion (OH⁻) 과 더불어 anions 을 포함하게 되어 metal ion complexes 로 구성되어 있기 때문에 원료용액으로 사용된 salts 자체가 갖고 있는 물성이 최종 생성물의 성질및 특성을 나타내는데 결정적인 역할을 하는것으로 알려져 있다 [3].

본 연구에서 사용된 Urea의 경우, Urea 가 갖는 수용액상에서의 매우 낮은 thermal decomposition 속도로 인해 구형 metal (hydrous) oxide 화합물제조 에 있어서는 이상적인 reagent 로 널리 사용된다. Urea 상에서 분말제조 화학 반응식은 다음과 같다.

- Urea 의 hydrolysis

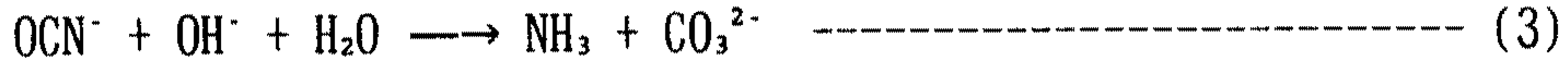
aqueous medium 에서 Urea 는 다음과 같이 hydrolysis 된다 [4].



만약 용액의 pH 가 acidic solution 이면 cyanate ions 는 다음과 같이 반응하게 된다.

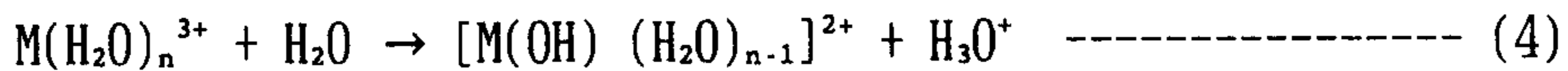


반면에 용액이 중성이든가 알카리성이면 cyanate ions는 다음과 같이 반응하게 된다.



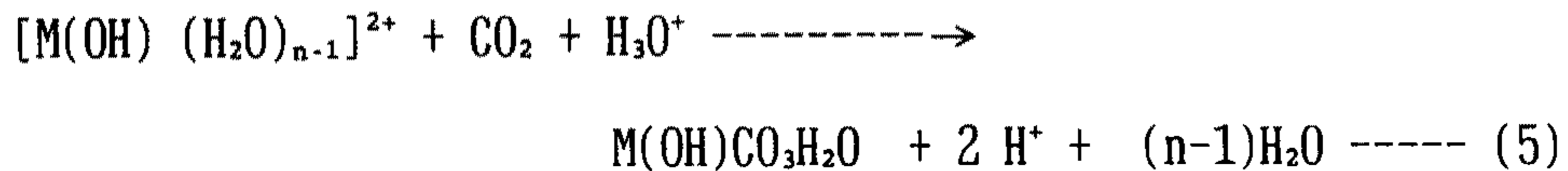
- Lanthanide ions 의 hydrolysis[5, 6]

일반적으로 lanthanide ions 는 H_2O 에서 다음과 같이 hydrolysis 된다.



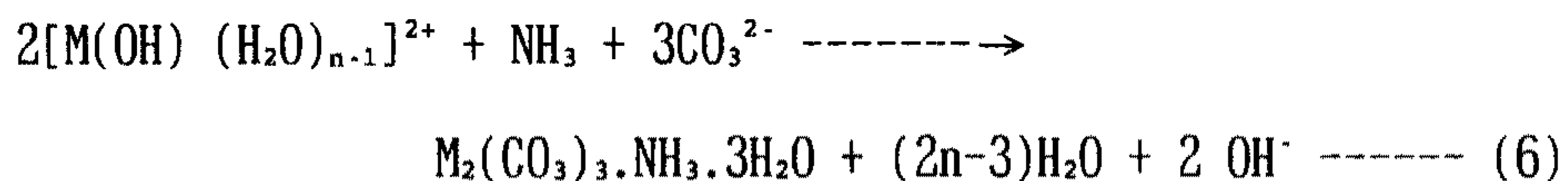
- Precipitation process

acidic solution 하에서는 다음과 같이 침전물이 생성된다.



위와 같은 조건하에서 얻어지는 화합물은 주로 CO_2 의 생성속도에 따라 침전물의 크기 및 분포가 결정되기 때문에 당량비보다 훨씬 많은 충분한 Urea 를 사용하든가, 고온에서 조업함으로써 얻어질 수 있다. 침전반응을 115°C 이상에서 일으킬 경우 Urea 는 상당량의 OH^- 를 생산하며 이것은 용액의 pH를 acidic 상태에서 alkaline (pH 9.7) 상태로 변화시킨다.

침전반응은 식 (3), (4)과 연결되어 다음과 같이 진행된다.



이와같은 화학반응식은 Urea 가 상당량 존재하고 115°C 이상에서 조업 될시 일어날수 있다. 위 방정식들에서 얻어진 분말은 모두 비정질 분말 이며 이를 열분해하면 다음과 같은 경로를 갖는 것으로 추정된다.

acidic 상태에서 제조되었을 경우



Basic 상태에서 제조되었을 경우



3. 실험

가. 시료의 제조

가돌리늄 화합물 제조를 위하여 시약급의 가돌리늄산화물 (Gd_2O_3 , Aldrich chemical company, 99%) 1.815g 과 진한질산 (conc. HNO_3 , 60%) 2.28ml, doubly distilled 된 증류수를 혼합하여 0.4 M $Gd(NO_3)_3$ 용액 25ml 를 제조한 후 hot plate 에서 50 °C까지 서서히 가열 및 stirring 시키며 용해시킨다. 상기 제조된 시료용액에 다시 doubly distilled 증류수 375 ml 를 첨가하여 400ml 의 시료용액을 제조하여 실험하였으며, 가돌리늄 화합물제조시 사용된 Urea 는 순도 99%이상인 일본 Junsei chemical co.의 특급시약을 직접 사용하였다.

나. 실험장치 및 방법

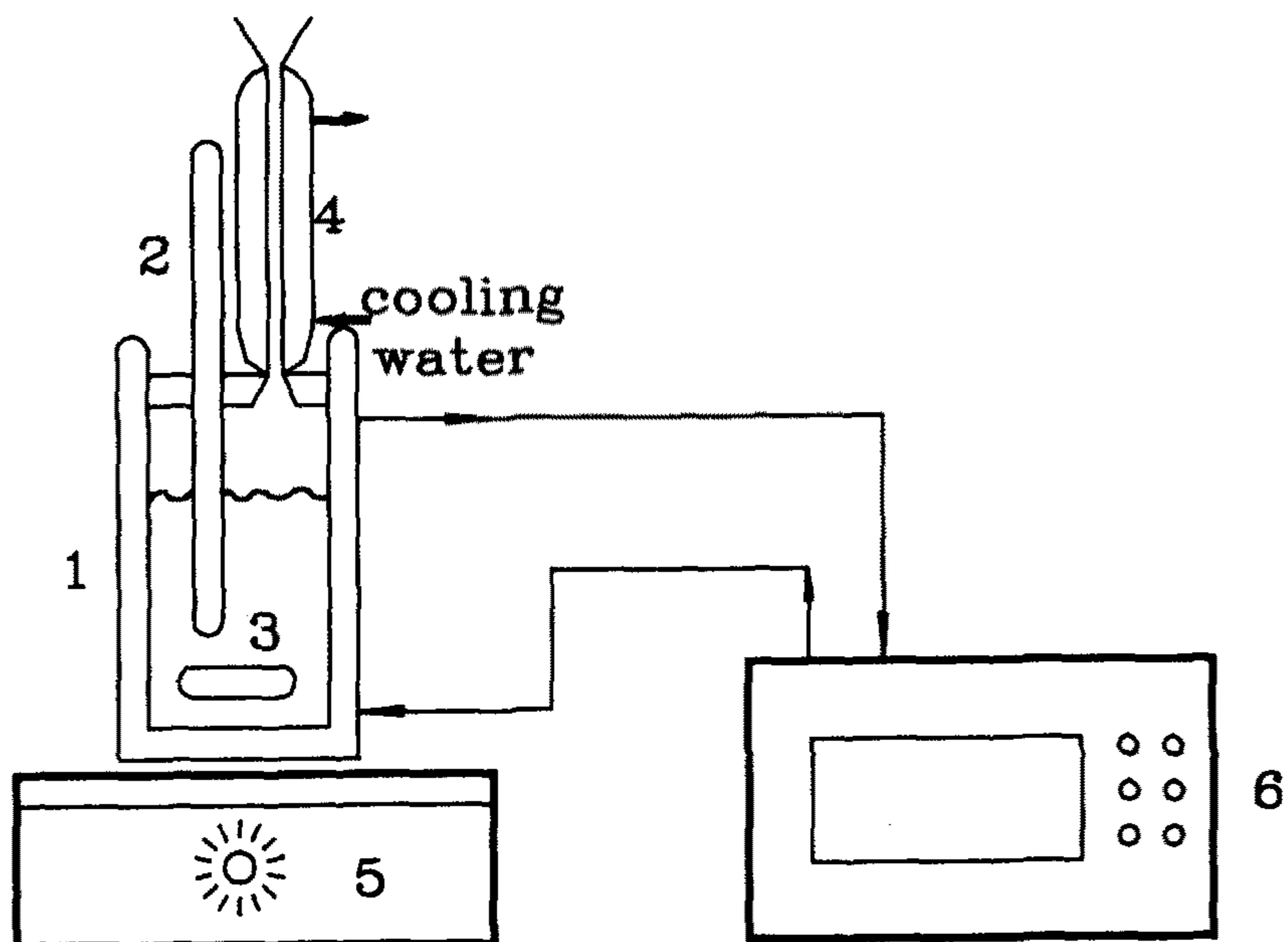
실험장치는 그림 (3.2)와 같이 설치하였으며 반응기의 내부용량은 800ml (Φ 80mm x 200mm) 정도되게 glass를 사용하여 이중으로 제작 사용하였으며, water bath 를 이용하여 hot water 로 반응온도를 조절하며 실험을 수행하였다. 반응물의 실제온도는 반응기에 별도의 온도계를 설치하여 관찰하였으며, pH 변화를 관찰하기 위하여 pH meter (Orion model 611) 를 설치하여 관찰하였다. 반응온도의 조절은 $\pm 1^{\circ}\text{C}$ 까지 조절하였으며 반응물은 Magnetic stirrer 를 이용하여 agitation 시키며 실험을 수행하였다.

실험은 상기 2.2.1 에서 제조된 0.4 M $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$ 용액 25 ml와 증류수 375 ml 를 혼합한 400 ml 의 시료용액을 반응기에 넣은다음 magnetic stirrer 를 이용하여 agitation 시켰다. 이때 반응기안의 온도는 hot water bath의 물을 반응기에 외부순환 시키면서 상승시켰다.

반응물의 온도가 60°C 가 되면 미리 측정된 Urea 를 반응기에 직접 투여한 후 계속적으로 온도를 상승시켰다. 이때 반응물의 농도 및 반응온도, Urea 의 투입량등을 변화시키며 실험을 반복 수행하였다.

반응기안의 온도가 상승되면 Urea 가 느린속도로 thermal decomposition 되어 NH_4^+ 와 CO_3^{2-} 를 생성하게 되고 일정한 시간이 경과되면, 반응물이 우윳빛으로 변하여 탁하게 침전이 형성된다. 반응시간이 경과함에 따라 반응기안의 탁도는 더욱더 진하게 변하게 됨으로써 생성된 침전물이 성장하고 있음을 육안으로도 간접적으로 관찰할 수 있었다.

침전의 형성시간은 반응온도에 따라 표(3.1) 과 같이 나타남을 관찰할 수 있었으며 induction periods 는 Urea가 반응온도의 상승으로 인해 thermal decomposition 속도가 빨라짐으로 침전물의 생성이 빠르게 나타나는 것으로



- | | |
|---------------------|----------------|
| 1. Reactor | 2. Thermometer |
| 3. Magnetic bar | 4. Condenser |
| 5. Magnetic stirrer | 6. Thermostat |

Fig.3.2 Experimental Apparatus

생각된다.

Table 3.1 Induction Periods According to Reaction Temperature.
(at [Urea]/[Gd³⁺] =30)

반응온도 (°C)	75	80	85	92	98	비고
induction period (min.)	68 ±6	50 ±6	45 ±5	25 ±5	10 ±5	

최초 침전물의 생성이후 aging 을 계속적으로 수행하여 90 분간 유지한 후 냉각수를 이용하여 반응물을 급격히 상온까지 급냉시킨 다음, 원심분리기를 이용하여 반응물의 고.액 분리를 수행하였다.

원심분리후, 분리된 여액은 별도 마련된 여액 저장조에 보관하고 침전물은 증류수를 이용하여 2, 3회 세척하였다. 세척이 완료되면 상기에서와 같이 원심분리기를 이용하여 고.액 분리를 다시 수행한 후 최종적으로 Aceton 을 이용하여 침전물을 세척하였다. 회수된 침전물은 상온에서 진공을 이용하여 건조를 수행하게 되며 완전히 건조된 가돌리늄 화합물은 muffle furnace 를 이용하여 고온의 질소 분위기 하에서 배소 (calcination) 시킴으로써 최종 가돌리늄 산화물을 얻을 수 있었다. 그림(3.3)에 이에 대한 간략한 공정도를 나타냈다.

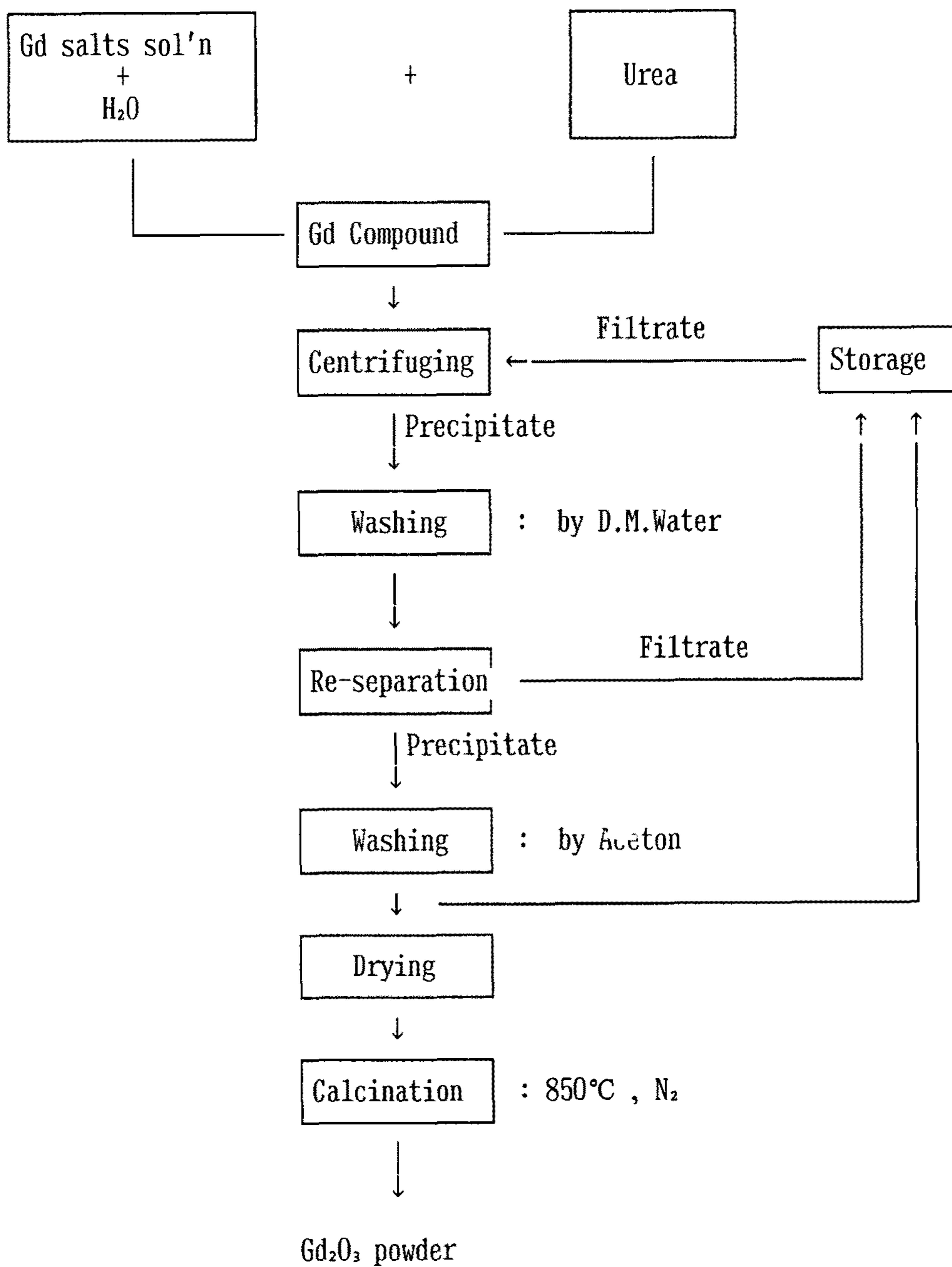


Fig.3.3 Flow Chart for the Production of Gd_2O_3 Powder

다. 분석

상기 2.2.2 에서 제조된 가돌리늄 화합물의 확인을 위하여 IR spectrum (PerkinElmer 7700)을 이용하여 화합물의 형태를 확인하였으며, particle shape은 SEM(JEOL, 일본)으로, particle size는 Zetasizer 3(영국, 멜번사)를 사용하여 측정하였다. 또한, 제조된 가돌리늄 화합물을 질소 분위기하에서 배소시켜 최종 생성물인 Gd_2O_3 분말을 얻은 후 X-ray diffractometer (Rigaku, 일본)를 이용하여 Gd_2O_3 분말의 결정구조 상태를 확인하였고 가돌리늄 화합물의 열분해를 위해 Setaram TG-DTA 92가 사용되었다.

4. 실험결과 및 고찰

가. 가돌리늄 화합물의 확인

$Gd(NO_3)_3$ 용액으로 부터 제조된 가돌리늄 화합물의 특성을 알아보기 위하여 X-ray diffraction pattern 및 IR spectrum 으로 관찰하였다. 제조된 화합물의 X-ray pattern 은 무정형 상태임을 보여 주었다. 또한, 화합물의 IR spectrum 을 그림(3.4)에 나타내었는데 그림에서 관찰할 수 있는것 처럼 hydrated 된 basic carbonate 화합물의 특성을 나타내고 있다. 즉, wavenumber $3200\sim 3600cm^{-1}$ 에서 아주 강하고 넓은 흡수 band 가 관찰되는데 이는 물분자 속의 O-H stretching vibration에 의한 것으로 생각되며, $1650cm^{-1}$ 에서 약한 shoulder type 의 band 및 $1070, 850, 750cm^{-1}$ 부근의 band 들은 carbonate의 stretching에 의한 peak로 생각된다. 또한, $1450cm^{-1}$

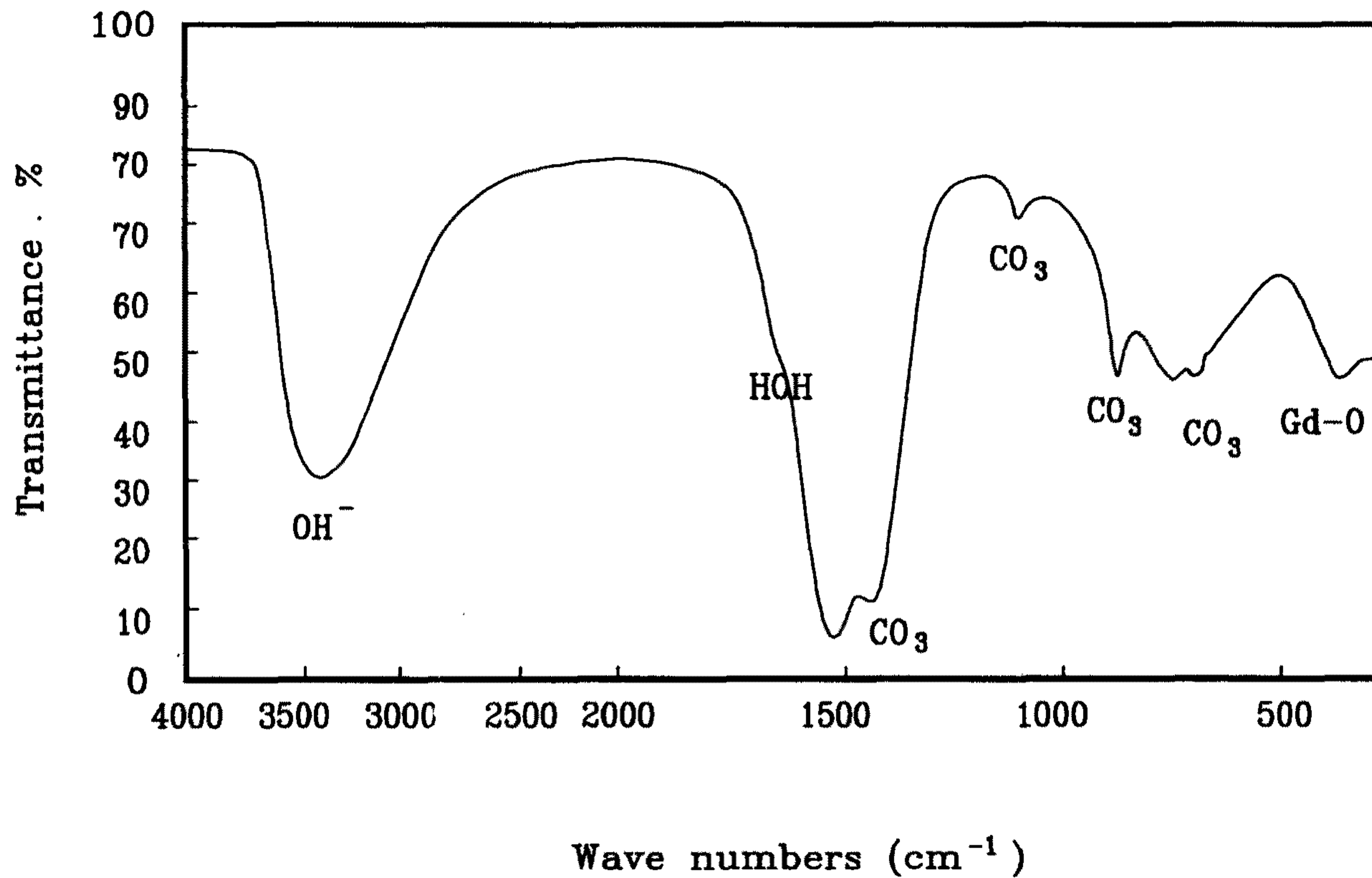


Fig.3.4 Infrared Spectrum of Gd(OH)CO₃.H₂O Particles

에 나타난 흡수 band 는 H-O-H bending mode 에 의한 것으로 생각된다.

따라서, 상기 X-ray diffractometer 및 IR spectrum의 data 를 종합해보면 $Gd(NO_3)_3$ 용액과 Urea 의 thermal decomposition 을 이용해 제조된 가돌리늄 화합물은 무정형으로 $Gd(OH)CO_3 \cdot H_2O$ 형태를 갖고 있는 것으로 생각되며, 특히 IR spectrum 의 경우 Matijevic 등에 [7] 의해 관찰된 것과 동일함을 확인 할 수 있었다.

또한 앞에서 확인된 무정형의 $Gd(OH)CO_3 \cdot H_2O$ 분말을 열분해 시켜 열적 특성에 의해 화합물을 확인하였다. 즉, 열분해 온도에 따라 제조된 가돌리늄 화합물을 X-ray 와 FT-IR 분석한 결과를 그림(3.5 , 3.6)에 나타내었다.

우선 DTA 곡선을 보면 $200^\circ C$ 이하에서 흡열 곡선이 나타나고 $600^\circ C$ 까지 매우 조그마하고 여러개의 흡열 곡선들이 존재하며 $600^\circ C$ 부근에서 다시 두개의 흡열 곡선과 $1200^\circ C$ 부근에서 또하나의 흡열 곡선이 나타난다.

이를 TGA로 확인하면 $200^\circ C$ 까지 급격한 무게 감량이 나타나다 다시 200 부터 $600^\circ C$ 까지는 완만한 무게 감량을 보이고 $600^\circ C$ 부근에서 두개의 급격한 무게감량이 나타나며 그 이후 온도가 계속 증가하더라도 무게 감량이 나타나질 않는다. 이와 같은 열적 특성을 X-ray 와 FT-IR 로 관찰하면 X-ray 분석결과 (그림3.5) 열분해 하기전 시료는 무정형 인데 열분석이 완료 된 것으로 판단되는 $840^\circ C$ 에서 열분해된 가돌리늄 화합물의 X-ray 분석결과 Cubic- Gd_2O_3 로 확인되었고, 다시 흡열 반응이 일어나는 $1200^\circ C$ 부근에서 열분해된 시료를 X-ray 분석결과 monoclinic Gd_2O_3 로 확인되었다.

이러한 열분해 온도에 따른 가돌리늄 화합물의 구조 변화에 대해 FT-IR 로 관찰해 보면 (그림 3.7 참조) $200^\circ C$ 부근에서 입자에 수화되어 있는 물분자가 떨어져 나간것을 알수있고, $800^\circ C$ 까지 열분해된 시료를 FT-IR 로 분석

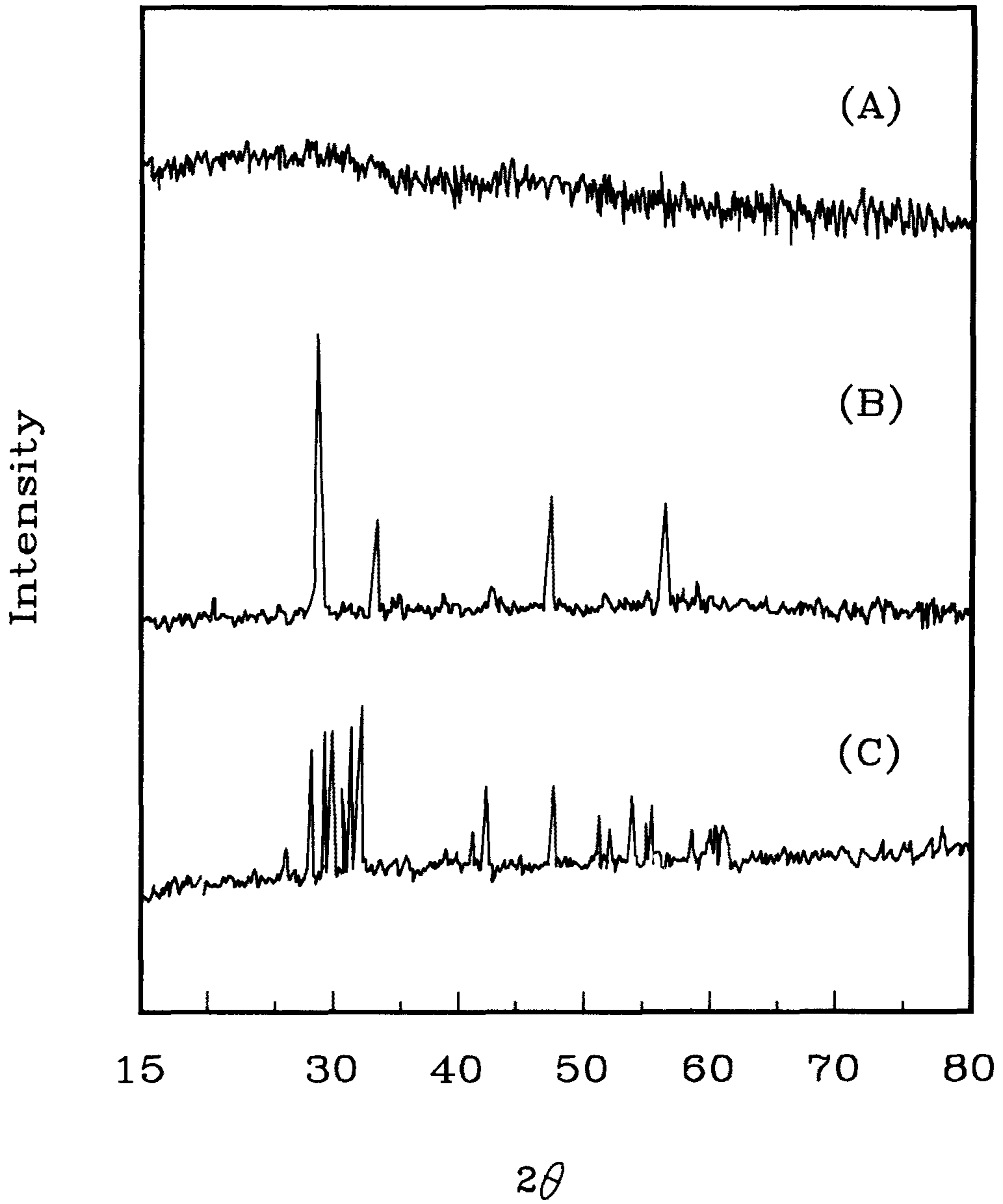


Fig.3.5 X-ray Diffraction Patterns of $\text{Gd(OH)CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (A), cubic Gd_2O_3 (B), monoclinic Gd_2O_3 (C)

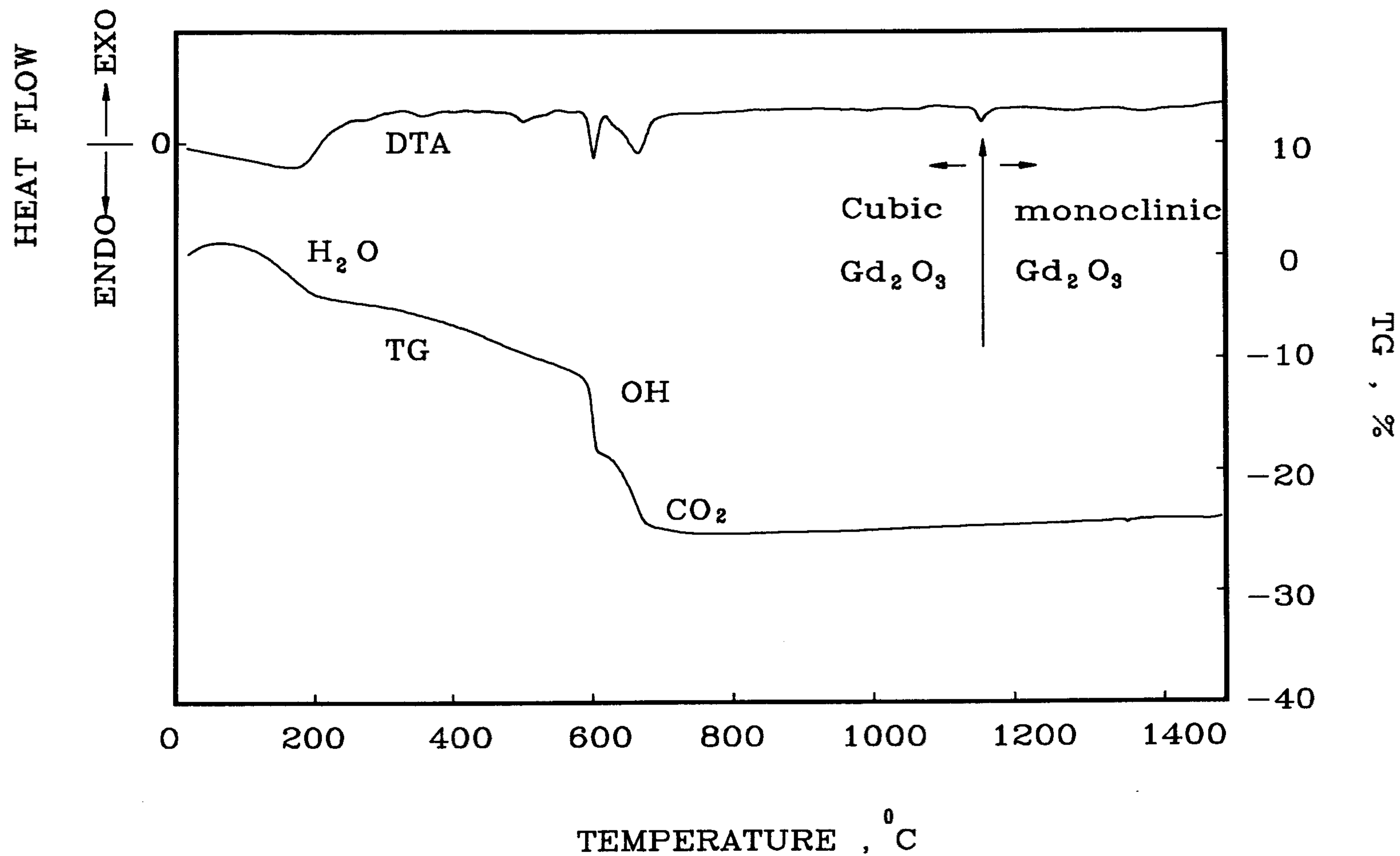


Fig.3.6 DTA and TG Curves of the Calcination of $Gd(OH)CO_3 \cdot H_2O$ in the Nitrogen Atmosphere

하면 가돌리니아 화합물 내에 있는 CO_3^{2-} 들이 상당량 빠져 나가는 것으로 보아 무정형 $\text{Gd}(\text{OH})\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 는 200°C 이내에서 $\text{Gd}(\text{OH})\text{CO}_3$ 가 되고 600°C 이상에서 Cubic Gd_2O_3 가 되며 다시 1200°C 에서 monoclinic Gd_2O_3 가 된다. 그러므로 핵연료로서 적합한 Gd_2O_3 는 monoclinic type이 되어야 함으로 1200°C 이상에서 열처리된 Gd_2O_3 가 사용되어야 한다.

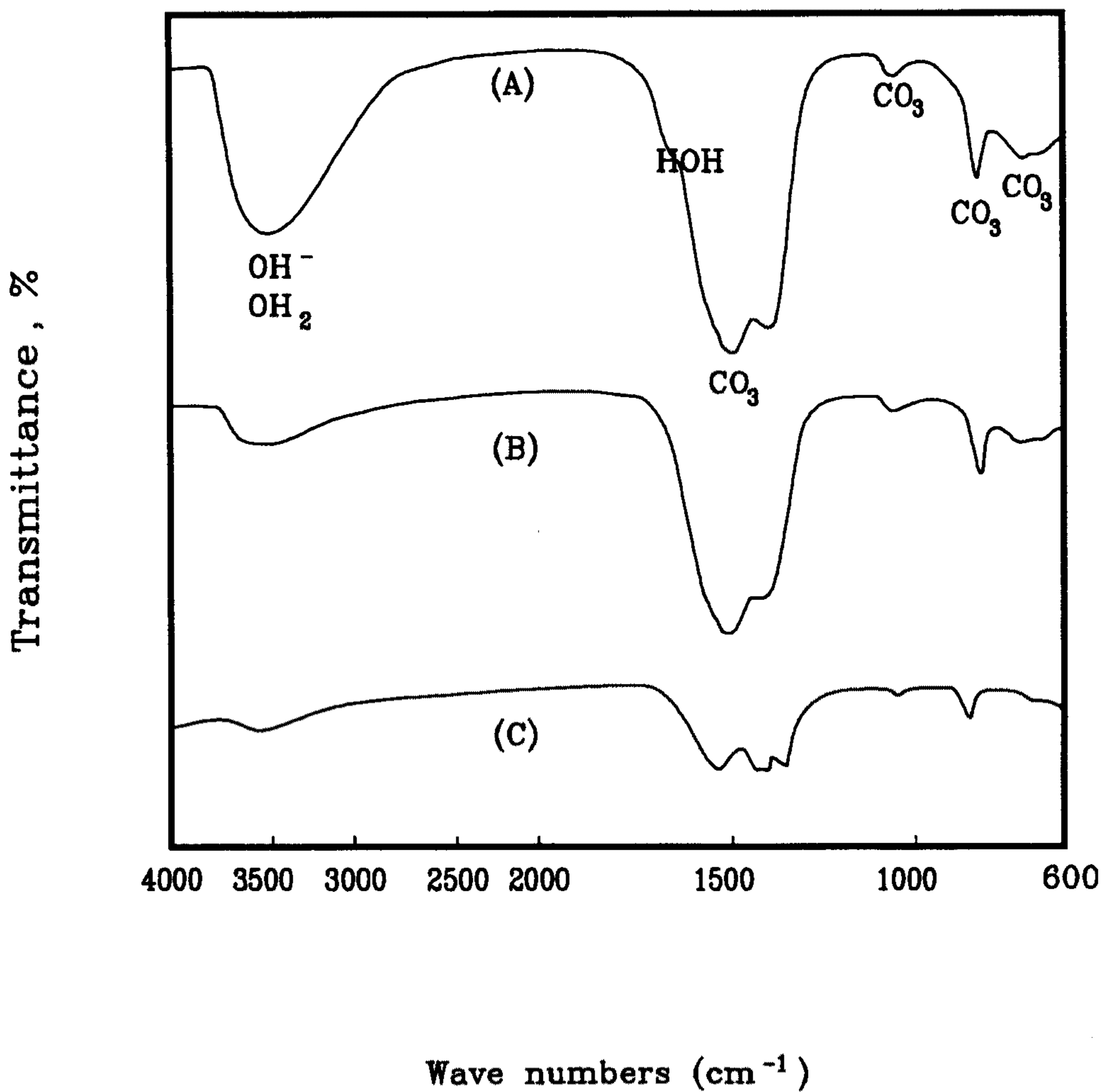


Fig.3.7 Infrared Spectra of the Precipitated $\text{Gd}(\text{OH})\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Particle (A), the Thermally Treated Ones up to 270°C (B), and Those up to 800°C (C)

나. [Urea]/[Gd³⁺] 농도비에 따른 Gd(OH)CO₃.H₂O 의 수율

[Gd³⁺]의 농도 및 반응온도를 85°C 로 일정하게 유지한 후 투입하는 Urea 의 첨가량을 변경시켜 가며 반응시킨 결과를 표(3.2) 및 그림(3.8)에 나타냈다. 첨가되는 Urea 는 이론적으로 [Urea]/[Gd³⁺] 비율에 따라 계산하였으며, 10 배에서 80 배까지 변경시켜가며 가돌리늄 화합물을 제조하였다. 표(3.2)에 나타낸것은 제조된 화합물을 원심분리한 다음 여액중의 Gd 농도를 분석한 결과로서 본 연구소의 분석실에서 ICP Atomic Emission Spectrometer 를 이용하여 분석하였다. 그림 (3.8)에서 볼 수 있듯이 [Urea]/[Gd³⁺] 의 비를 증가시킬 수록 가돌리늄 회수 효율은 급격히 증가하는 경향을 알수 있었으며 [Urea]/[Gd³⁺]의 비가 30~40배 정도에서 거의 전량이 회수될 수 있음을 보여 주고 있다. 또한 상기에서 Urea 의 투입량이 [Gd³⁺]에 비해서

Table 3.2 Yields of Gd³⁺ for Precipitate Recovered by Centrifuge.

[Urea]/[Gd ³⁺] ratio	initial Gd ³⁺ (g)	final Gd ³⁺ (g)	yield (%)
10	1.57	1.316	16.2
15	1.57	0.84	46.4
20	1.57	0.448	71.4
25	1.57	0.357	77.2
30	1.57	0.064	95.9
40	1.57	-	-
80	1.57	1 ppm 이하	100

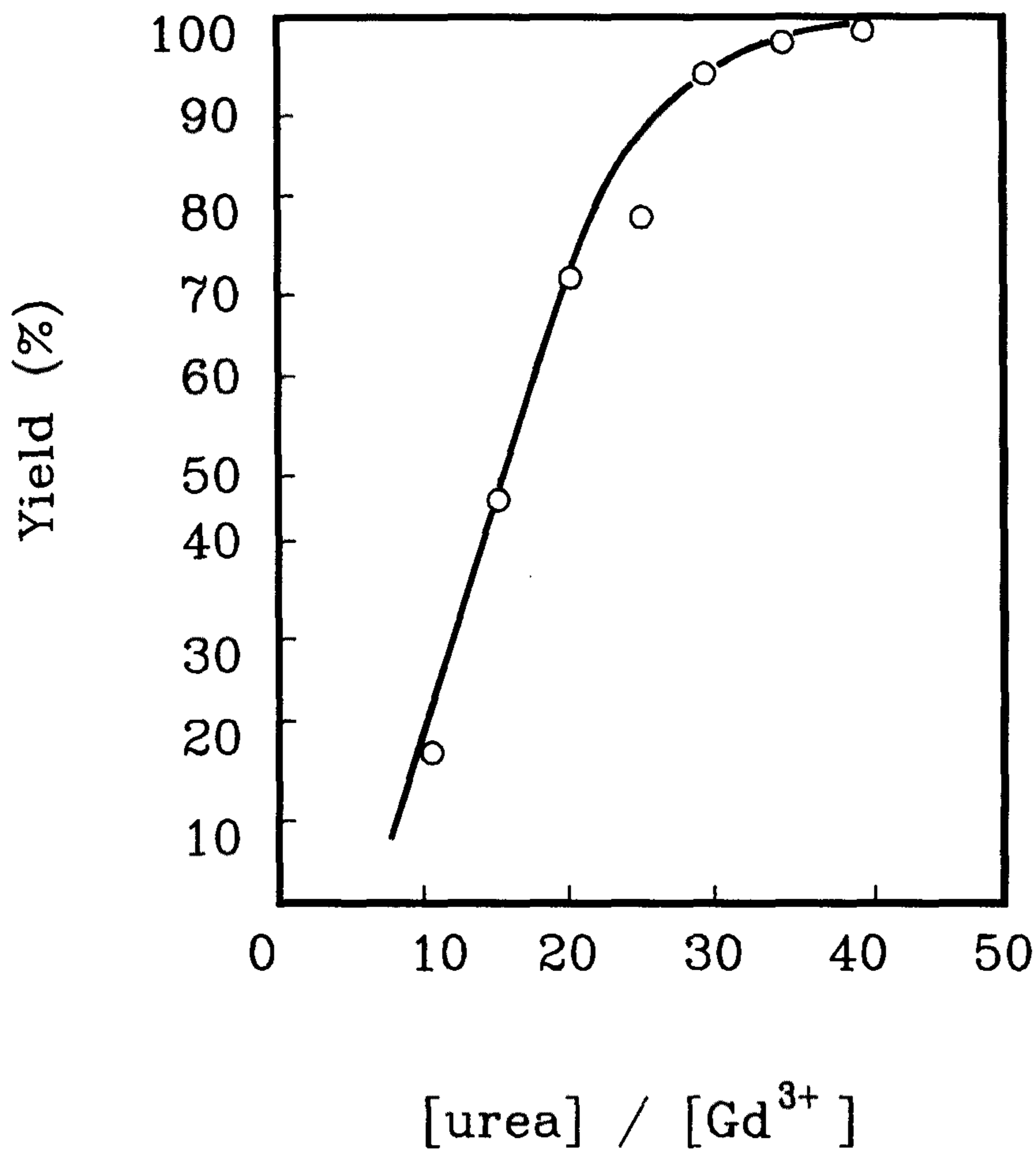


Fig.3.8 Plots of Percentage Yields vs. [urea]/[Gd³⁺] for Precipitate Recovered by Centrifuging (T=85°C ,[urea]/Gd³⁺]=0.4 M ,and Aging Time=60 min.).

상당히 많은량이 필요한것은 Urea 가 수용액상 에서 thermal decomposition 될때 decompositon rate 가 매우 낮음으로 인하여, 분해후 생성되는 CO_3^{2-} 의 양이 상대적으로 상당히 적기 때문이다. 또한, 이렇게 Urea 의 decomposition 속도가 낮음으로 인하여 침전으로 생성되는 가돌리늄 화합물의 모양은 monodisperse 된 구형 입자가 생성 되는것으로 생각된다.

0.4 M, 85 °C에서 제조된 $\text{Gd}(\text{OH})\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 분말과 이를 제조하기 위해 원료 물질로 사용된 Gd_2O_3 분말의 모양을 그림(3.9)에 비교해 보았다. 그림(3.9)에서 볼 수 있듯이 Urea의 thermal decomposition을 이용하여 생성된 가돌리늄 화합물의 모양은 거의 monodisperse 된 spherical shape 을 갖는 화합물로 제조되어 있음을 알 수 있다.

다. 반응온도에 따른 영향

0.4 M의 $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$ 용액을 사용하여 $[\text{Urea}]/[\text{Gd}^{3+}]$ 의 농도비를 30으로 일정하게 유지한 후 반응온도를 75,85,92,98°C 로 변경시켜 가며 가돌리늄 화합물을 제조하였다. 그림은 반응온도 변화에 따라 생성된 $\text{Gd}(\text{OH})\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 침전입자의 모양을 나타낸 것으로 85°C 이하에서는 monodisperse 된 spherical type 의 입자가 형성되어 있으나 반응온도가 상승할 수록 구형이 아닌 flake type 의 입자가 형성되어 있음을 알 수 있다.

이는 가돌리늄 화합물 제조시, 반응온도의 상승에 따라 Urea 의 thermal decomposition 속도가 급속히 증진됨으로써 상대적으로 Urea 의 분해생성물인 NH_4^+ 와 CO_3^{2-} 의 생성량이 현저하게 증가하게 되며, 이러한 현상으로 인하여 용액내 과포화도 (supersaturation degree)가 현격히 증가하게 된다.

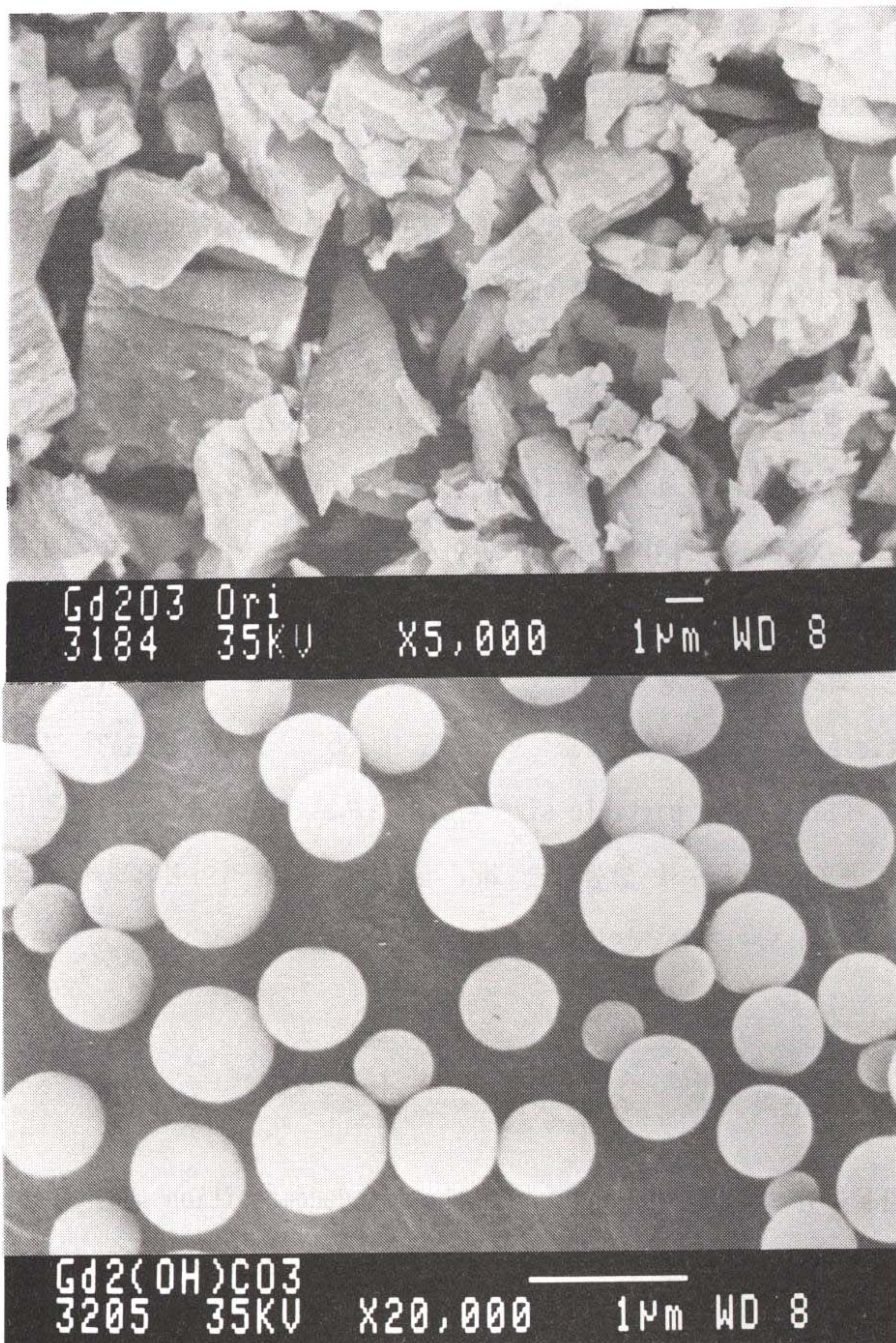


Fig.3.9 SEM Photographs of Gd Compounds (upper:commercially available Gd_2O_3 particles, low; prepared $Gd(OH)CO_3 \cdot H_2O$)

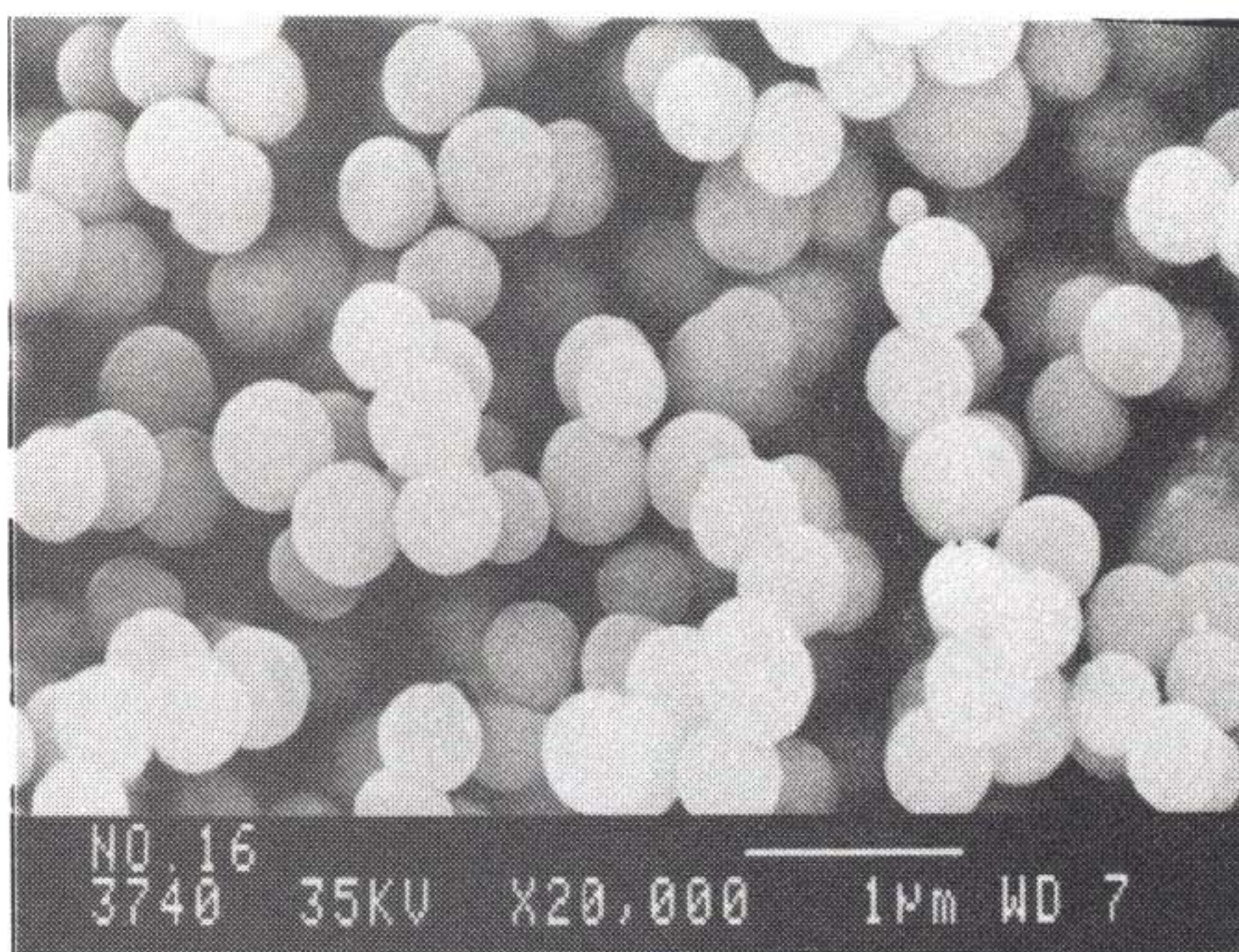
따라서 용액내의 높은 과포화도로 인하여 생성되는 가돌리늄 입자의 모양은 monodispersed되지 못하고 불규칙 적으로 입자가 성장되는 것으로 사료된다. (그림 3.10 참조)

R.C.Wanner 등 [8]에 의하면 Urea의 thermal decomposition 속도는 일정한 pH 조건하에서 온도를 66°C 에서 100°C 로 상승시켜 hydrolysis 시킬경우 약 65 배 정도 빠른 분해 속도를 나타내는 것으로 보고된 바 있다. 따라서 상기 $Gd(OH)CO_3 \cdot H_2O$ 제조의 경우에 있어서도 반응온도가 약 90°C 이상에서는 Urea 의 thermal decomposition 속도가 매우 빠를것으로 판단되며, batch 형태의 가돌리늄 화합물 제조에 있어서는 Urea 의 분해온도 즉, $Gd(OH)CO_3 \cdot H_2O$ 화합물의 제조온도를 85 °C 정도에서 조절하는것이 구형을 유지할 수 있는 최적온도로 생각된다. 또한, 그림에서 볼 수 있듯이 같은 구형 particle 의 제조에 있어서도 반응온도가 85°C 에서 제조한것 보다 75°C 에서 제조한 것이 particle size 가 큰것으로 나타났는 데 이것은 Urea 의 분해 온도가 낮을수록 생성되는 NH_4^+ 및 CO_3^{2-} 양이 적어짐으로써 용액내의 과포화도가 낮아지는 것이 요인으로 생각된다.

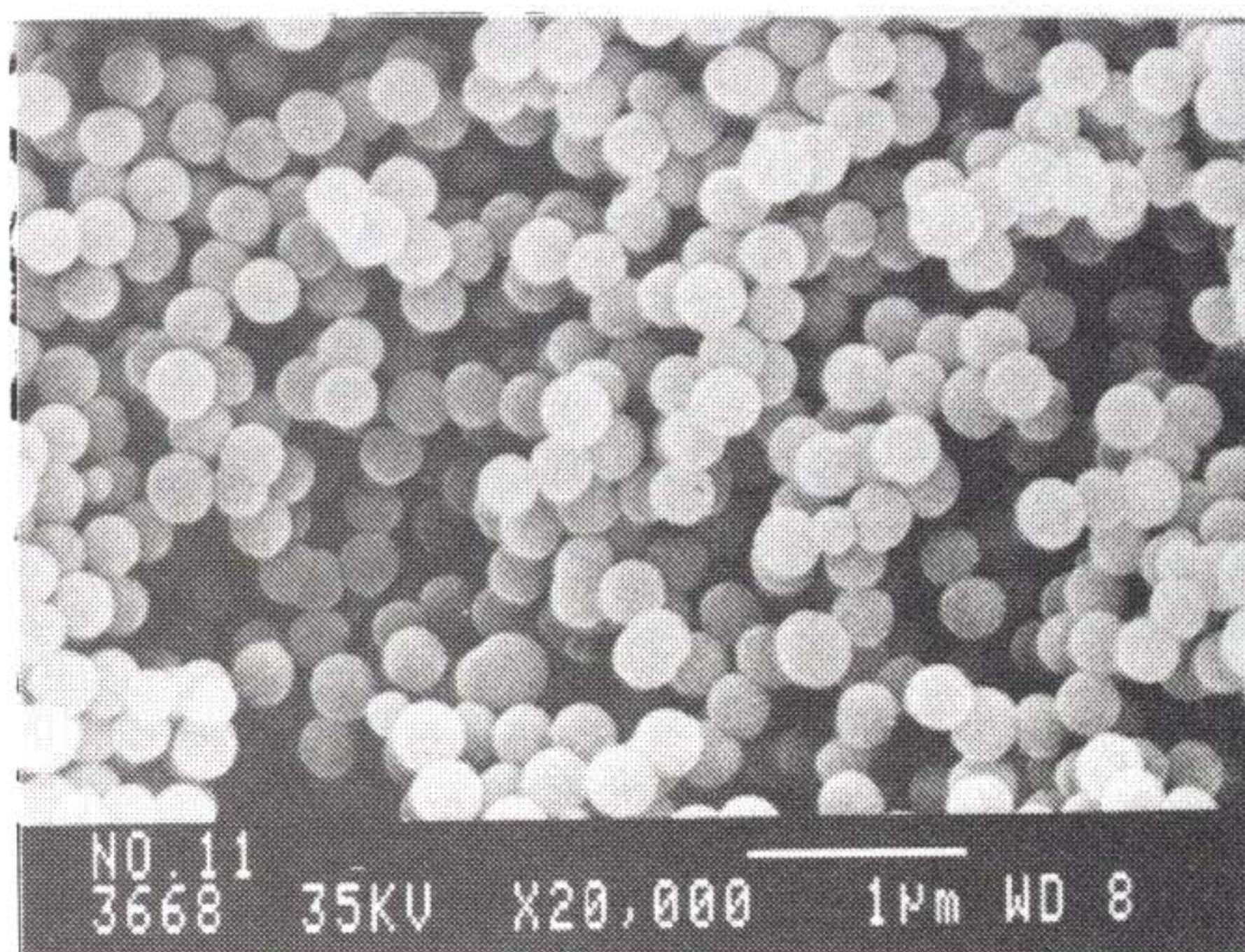
라. pH 변화

가돌리늄 화합물 제조시 Urea 가 thermal decomposition 되는 현상을 관찰 하기 위하여, 먼저 수용액상에서 Urea의 thermal decomposition 실험을 수행 하였다.

실험은 $[Urea]/[Gd^{3+}]$ 농도비를 30으로 하였을경우 예상되는 Urea 의 양을 doubly distilled 된 증류수에 용해시킨 후 온도를 85°C 로 유지한 다음, 반응기에 부착되어 있는 pH meter 를 이용하여 반응물의 pH 변화를 관찰

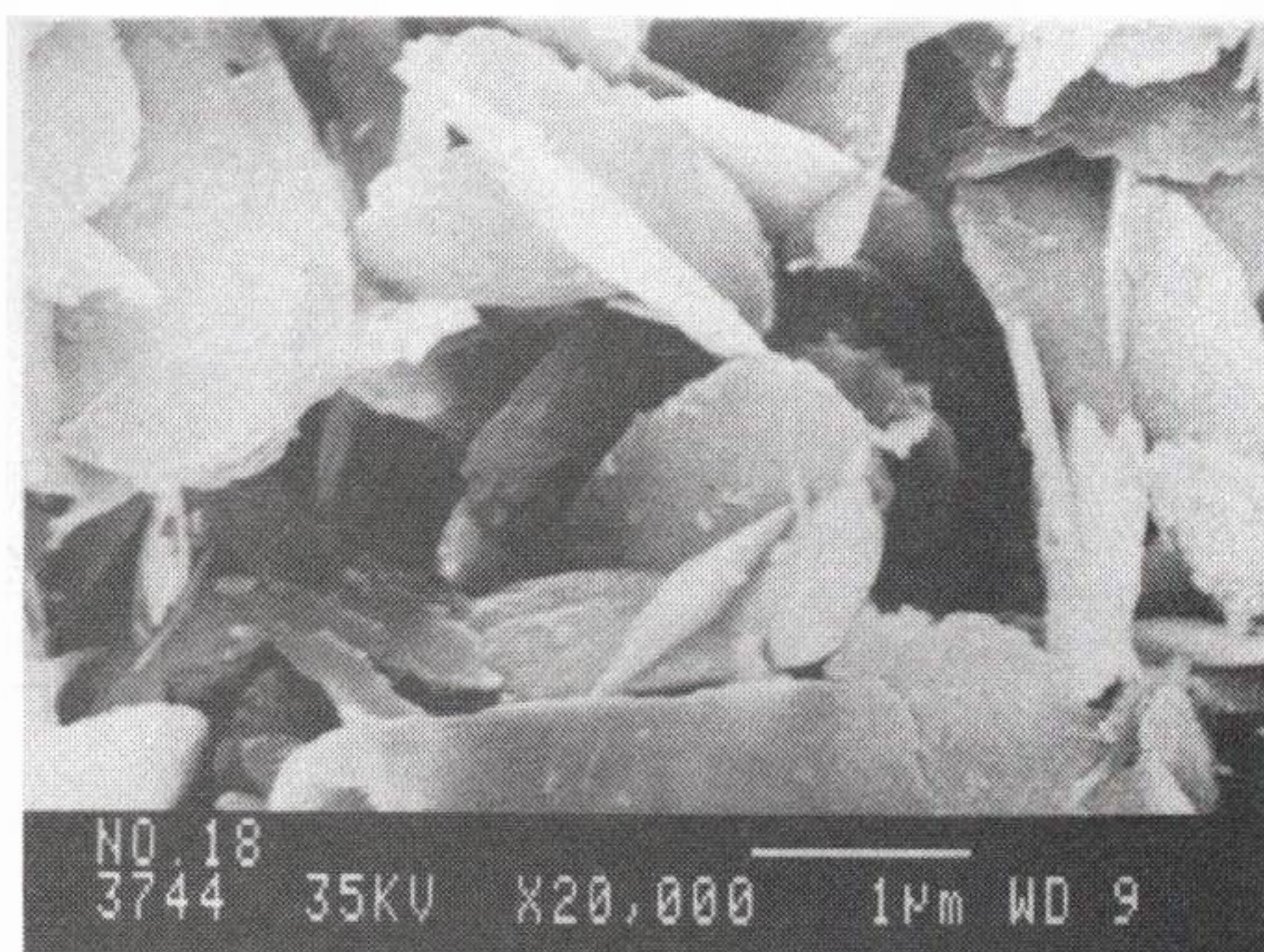


75 °C

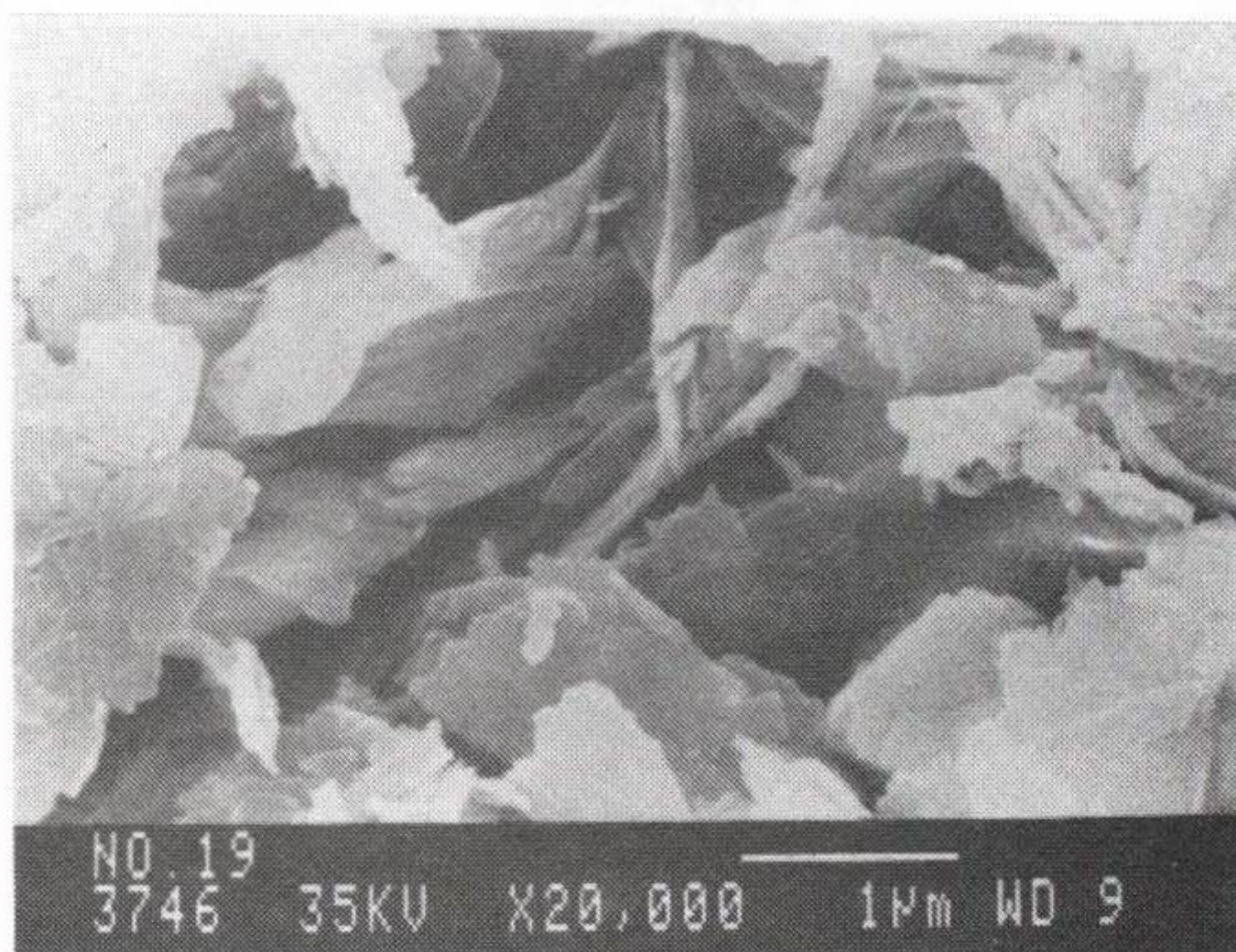


85 °C

Fig.3.10 SEM Photographs of $\text{Gd(OH)CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Particles According to the Change of Reaction Temperature ($[\text{Gd}^{3+}] = 0.4 \text{ M}$, $[\text{urea}]/[\text{Gd}^{3+}] = 30$ and Aging Time = 60 min.)



92 °C



98 °C

Fig.3.10.1 SEM Photographs of $Gd(OH)CO_3 \cdot H_2O$ Particles According to the Change of Reaction Temperature ($[Gd^{3+}] = 0.4 \text{ M}$, $[urea]/[Gd^{3+}] = 30$ and Aging Time = 60 min.)

하였다.

그림 (3.11)에 관찰된 pH 의 변화를 나타내었다. 수용액상에서 Urea 를 thermal decomposition 시킬경우 초기 pH 값은 7 부근을 나타냈으나, 반응 시간이 경과함에 따라 그림에서 보는것 처럼 slightly decrease 되다가 다시 증가되는 경향을 관찰할 수 있었다. 이는, 앞서 언급한 Urea 가 수용액상에서 thermal decomposition 되면서 중간생성물로 cyanate ion (CNO^-) 을 생성 하게 되는 데 cyanate ion 이 매우 강한 산으로 작용하기 때문에 용액내의 pH 는 일시적으로 감소하다가, 반응 시간의 경과에 따라 Urea 가 thermal decomposition 되어 cyanate ion 이 NH_4^+ 와 CO_3^{2-} 로 변화됨으로써 pH 가 증가하는 것으로 생각된다.[9]

또한, $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$ sol'n 과 Urea 의 반응에서 초기 pH 값이 낮은 것은 Gd_2O_3 분말을 질산에 용해 시켰기 때문이며 반응시간 30~40 분 사이에서 pH 값이 급격히 상승하는 것이 관찰되었는데, 이는 앞에서 본 표(3.1) 의 induction period 와 비교해 볼 때, 이때가 Urea 의 thermal decomposition 에 의한 Gd 화합물의 핵생성 시기임을 알 수 있고 Urea 의 thermal decomposition에 의해서 생성된 CO_3^{2-} 가 nuclei 를 형성하기 위해서 급격히 소모됨으로써, 상대적으로 반응기 내의 NH_4^+ 의 농도가 증가되기 때문에 pH가 급격히 상승 되는 것으로 생각된다.

본 연구에서의 경우 반응시간의 경과에 따라 반응기안의 pH는 Urea 의 thermal decomposition으로 slightly 상승할 것으로 예상되었으나 80분 까지 관찰한 결과 pH 의 증가경향은 관찰할 수 없었다.

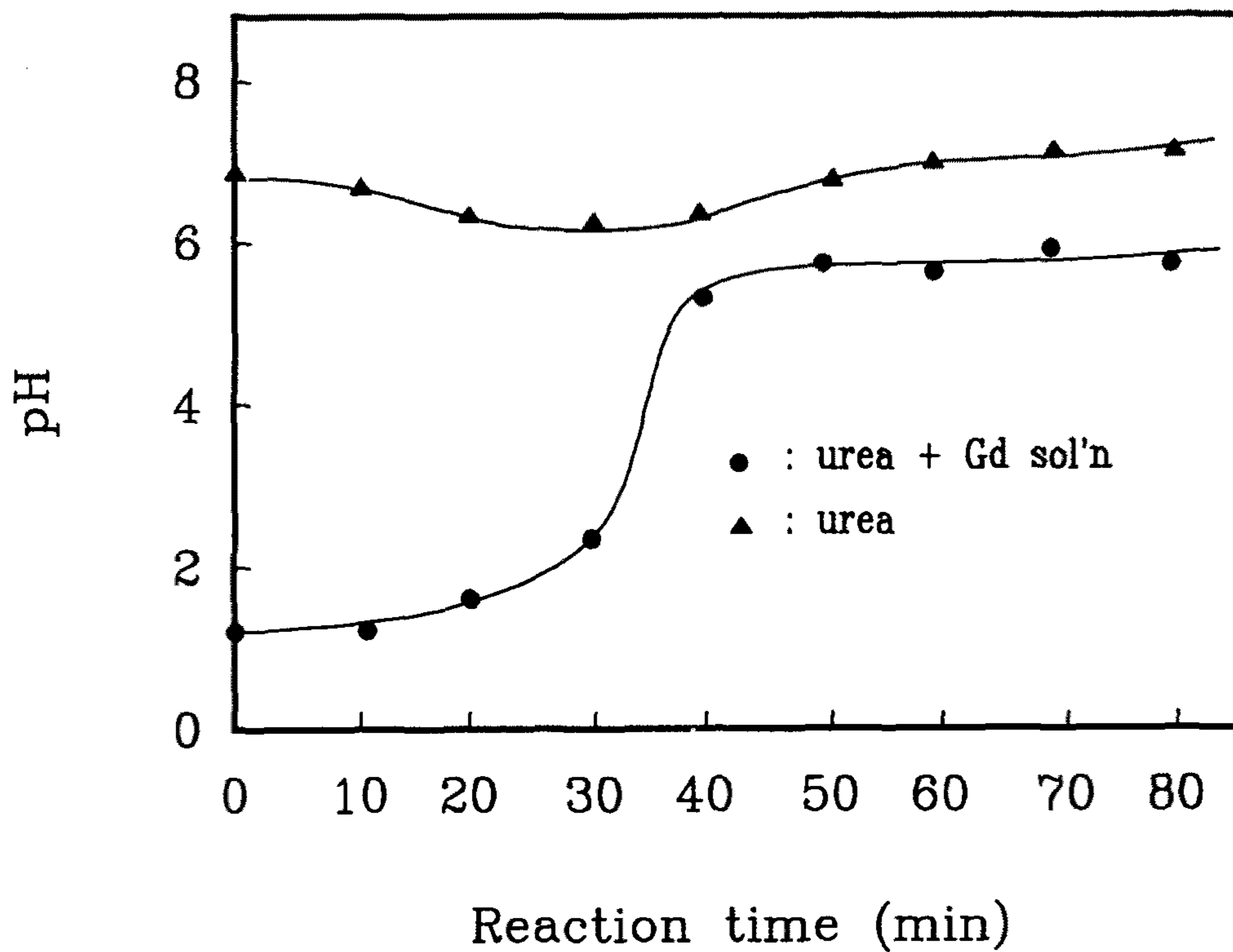


Fig.3.11 Trace of pH Against Reaction Time of Urea and $Gd(OH)CO_3 \cdot H_2O$ Obtained at $85^\circ C$

다. 숙성시간에 따른 영향

가돌리늄 화합물 제조시 최초 핵의 생성시기는 반응 온도에 따라 변하게 되며 이는 상기 표(3.1)에 이미 본 바와 같다. 핵이 생성되면 숙성시간을 거치는 동안 입자의 크기가 변하게 되는데 대체적으로 숙성시간의 경과에 따라 입자의 크기는 증가된다. 표(3.3)에 침전물이 생성된 후 90분 동안 aging을 수행 하면서 시간대별로 sample 을 채취하여 particle size를 측정한 결과를 나타 내었다. 표에 나타난 particle size 및 zeta potential 값은 핵생성후 반응기내의 반응물을 시간대별로 일정량씩 채취하여 doubly distilled 된 증류수에 dispersion 시켜서 만든 시료를 측정한 결과로서, 이를 다시 그림 3.12 에 나타 내었다. 시간의 경과에 따라 aging time 30 분까지는 일정하게 particle 의 평균 size가 증가하는 경향을 볼 수 있었으며 30분 후부터 급격하게 증가한다. 그때 zeta potential을 보면 30분 까지 zeta potential 이 증가하다가 급격히 감소하고 있음을 관찰할 수 있었다.

일반적으로 colloid 의 stability는 다음과 같은 힘의 균형에 의해서 유지 되는데

$$V = V_A + V_R$$

V_A : Van der waals force

V_R : repulsion force

여기서 V_A 는 두물체가 서로 끌어 당기려는 물체 고유의 힘이고 V_R 은 두물체가 서로 반발하는 힘으로써 두 힘의 균형에 의거 colloid 의 stability 가 결정되게 된다. 그런데 용액내 zeta potential 을 조정함에 따라 두힘의

Table 3.3 Particle Size and Zeta Potential According to Aging Time

Time (min)	Size (μm)	Zeta Potential (mV)
생성초기	-	11.2
3	-	8.31
6	0.1297	9.3
10	0.1428	11.6
15	0.1362	13.6
30	0.1682	17.6
45	0.2515	16.2
60	0.4335	14.5
90	-	11.6
120	-	3.1
150	-	1.3
180	-	-0.1

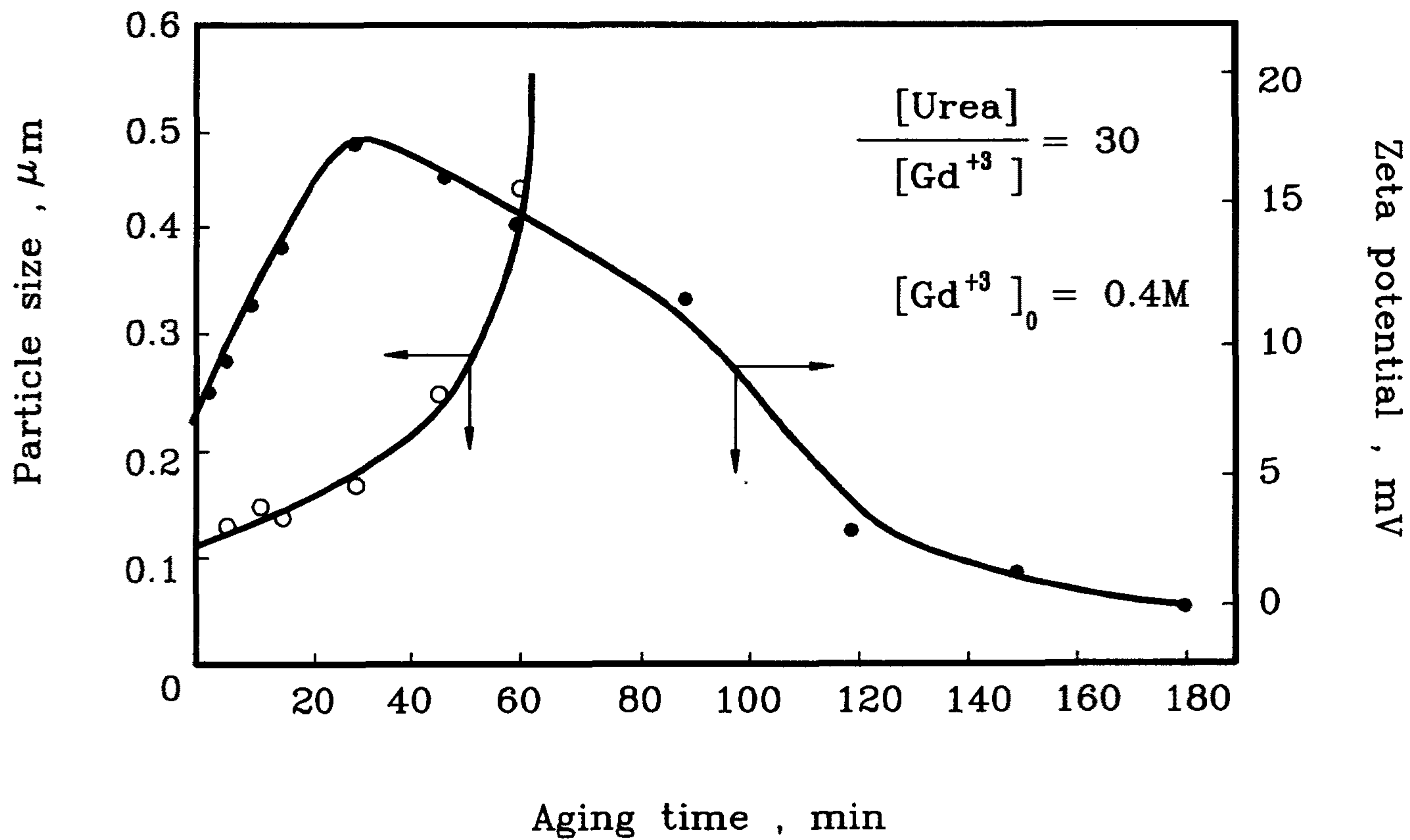


Fig.3.12 Effects of Aging Time on the Particle Size and Zeta Potential

균형을 변화시킬수 있다. 다시말해, V_A 는 일정한 반면 V_R 은 zeta potential 과 관련이 있기 때문에 zeta potential 을 증가시키면 자연 V_R 이 증가되어 ($V_R > V_A$) colloid 는 잘 분산되어 (dispersion) 있지만, zeta potential 이 낮을 경우 즉 iso-electrical point 에 와있으면 (zeta potential zero) $V_R < V_A$ 가 되어 colloid 는 stability 를 잃고 agglomeration 이 된다. 그러므로 zeta potential 의 변화에 영향을 주는 인자는 매우 중요하며, 하전된 입자의 표면에서 κ^{-1} 거리에 있는 zeta potential 은

$$\psi = \psi_0 \exp [-(x/\kappa^{-1})]$$

여기서 κ^{-1} 는 이중층의 두께로써, κ^{-1} 이 작을수록 zeta-potential 은 작아진다.

$$\kappa^{-1} = \left(\frac{\epsilon_r \epsilon_0 k_B T}{F^2 \sum N_i Z_i^2} \right)^{1/2}$$

위식에서 보듯이 κ^{-1} 는 전해질 농도에 역비례하고 있다.

다시말해 전해질 농도가 진하면 κ^{-1} 는 작아지고, 결국 zeta potential 은 낮아져서 입자들은 stability 를 잃어 버리는 결과가 오게된다.

Gd(OH)CO₃.H₂O 의 경우 30분까지는 계속 입자크기가 증가하면서 zeta potential 이 증가하는데 이것은 용액중의 전해질인 CO₃²⁻이온이 계속 입자 성장에 참여함으로써 urea 가 분해되는 속도보다 CO₃²⁻ 이온이 입자 성장에 기여하는 속도가 크기 때문에 zeta potential은 증가하고 입도크기가 증가함으로써 잘 분산된 균일한 Gd 화합물을 얻을 수 있는 반면 30분 이후부터 입도크기가 급격히 증가하며 zeta potential이 계속 감소하는데 이는 침전에 참여하는 Gd농도가 낮아져 Gd 침전물 표면에 흡착되는 CO₃²⁻이온의 흡착속도

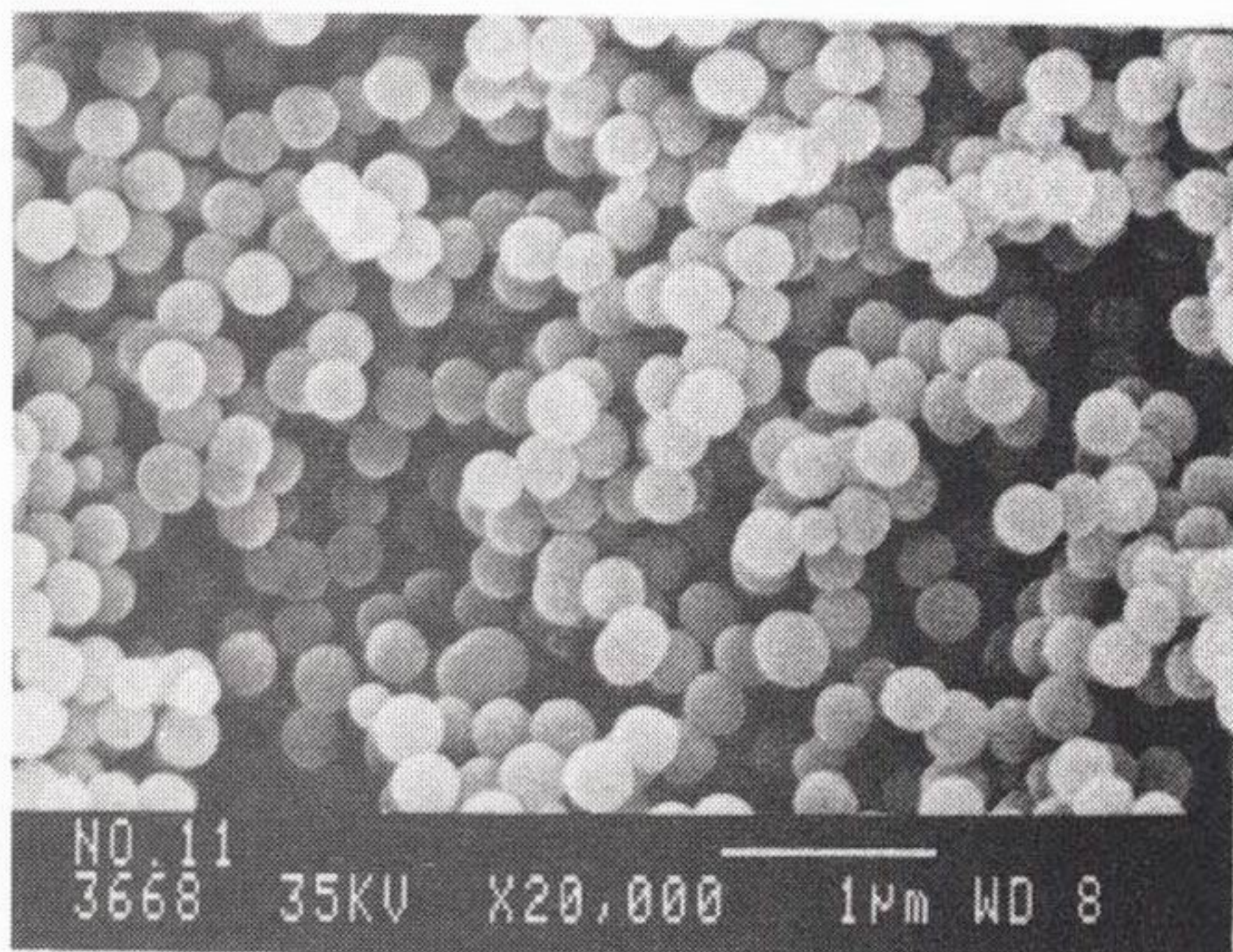
역시 낮아지기 때문에 용액내 전해질 농도는 증가하게 되어 zeta potential 이 낮아지는 것으로 해석할 수 있으며 시간이 계속 경과하면 zeta potential 이 급격히 떨어져 결국 Gd 침전물은 agglomeration 되게된다.

본 실험에서는 숙성시간 90분 이후부터 입도 크기를 확인할 수 없었는데 90분 이후의 zeta potential이 zero에 가까운 것으로 보아 agglomeration 이 일어나는 것으로 판단되며 본 실험을 통해 숙성 시간 90분 이내에서 조업하는게 바람직한 것으로 판단된다.

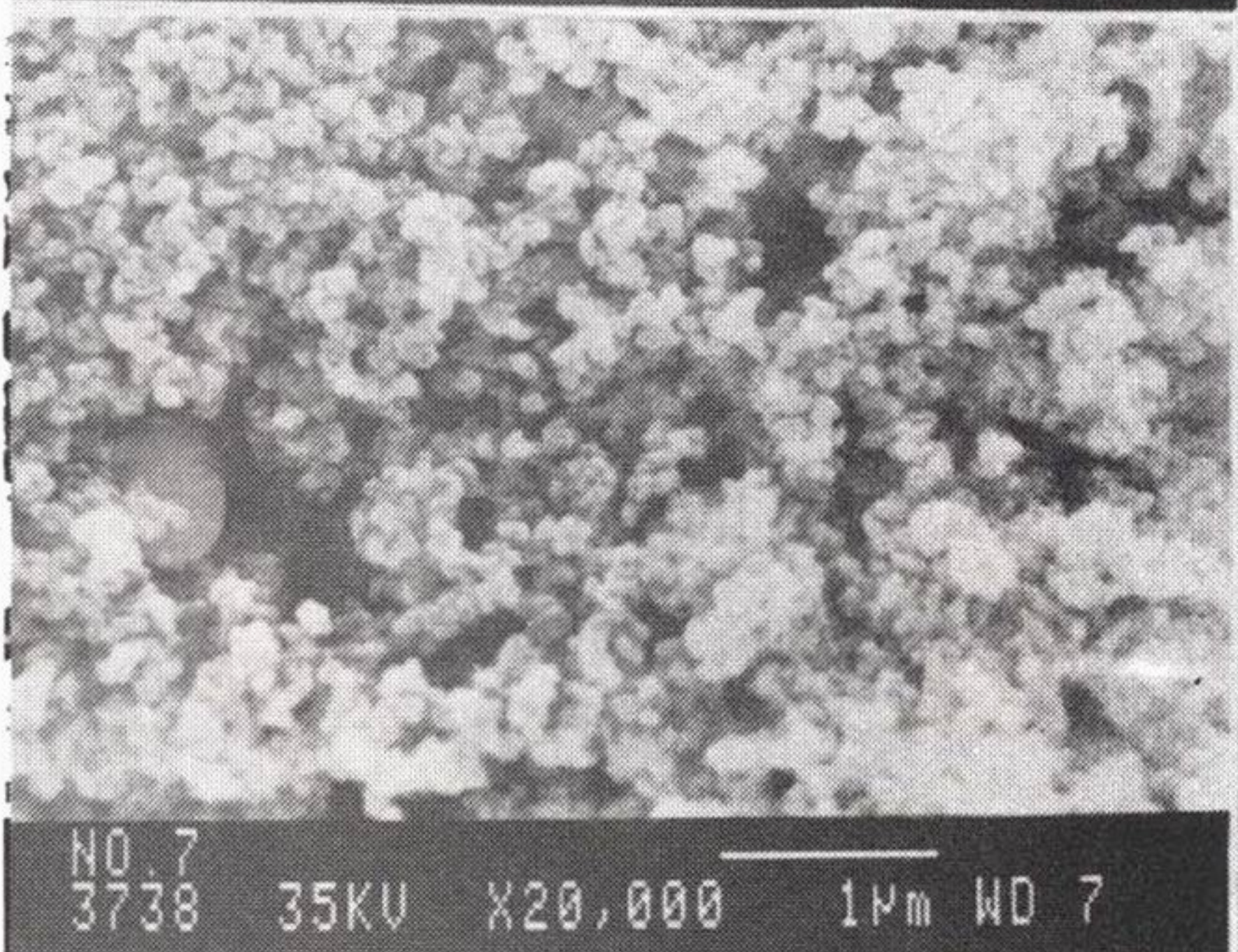
바. 농도변화에 따른 영향

[Urea]/[Gd³⁺]=30, 반응온도 85°C ±1 로 일정하게 유지한 후 초기 Gd(NO₃)₃ 용액의 농도를 0.4, 0.6, 0.8, 1.0 M 로 변경시켜가며 가돌리늄 화합물을 제조하였다. D.Sordelet and M.Akinc에 의해서 관찰된 Y₂O₃ 분말 제조의 경우에 있어서 [9] yttrium ion 의 initial 농도가 증가함에 따라 최종 생성물의 평균 입경이 증가한다는 보고가 있는 데, 이는 system 내에서 한번 생성된 yttrium 화합물의 총 갯수는 농도의 증가에 따라 변화 되는 것이 아니고 cation 농도가 증가하기 때문에 평균 입경이 증가하는 것으로 추측 하였다.

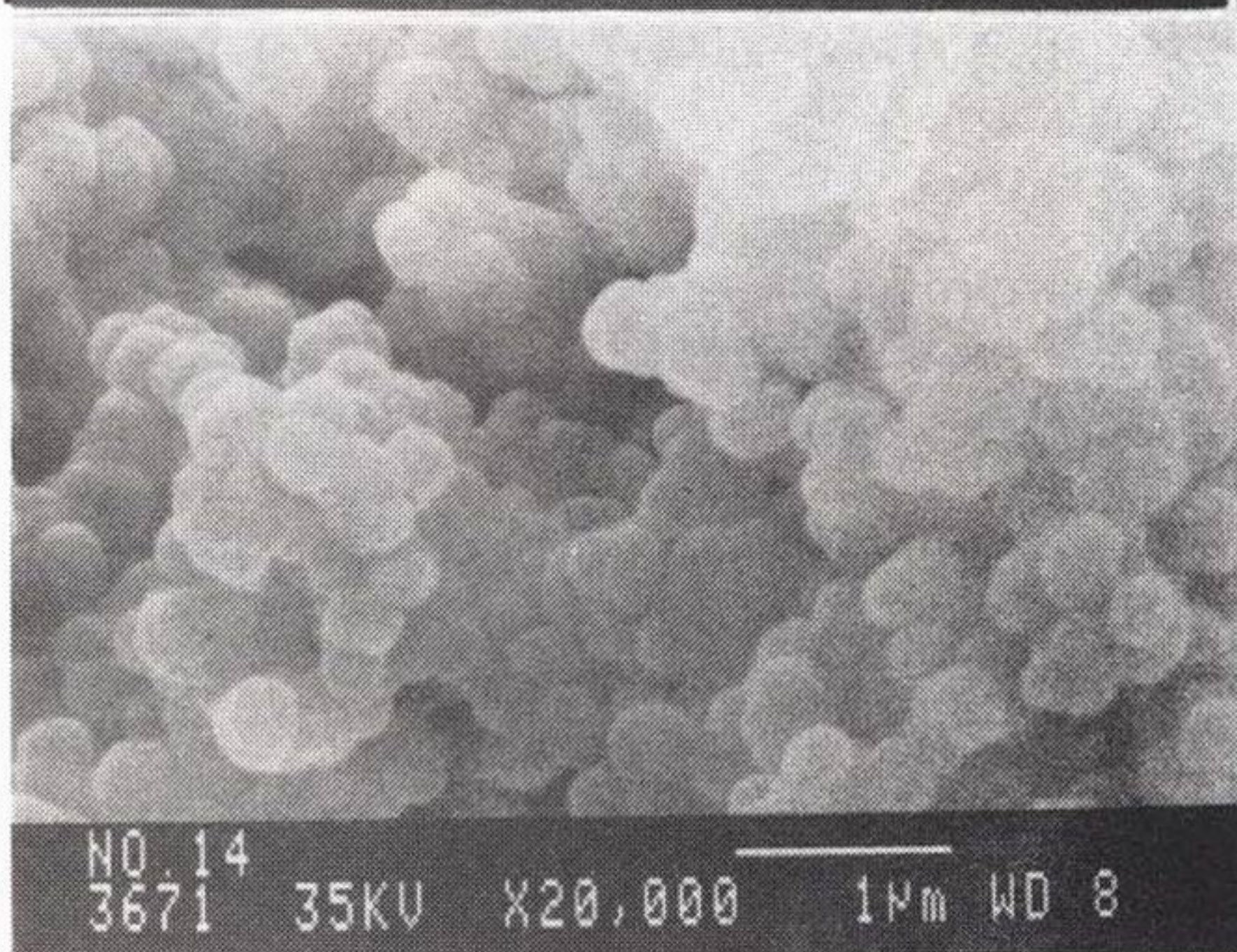
그러나, 본 연구에서 Gd(OH)CO₃.H₂O 의 경우 초기 Gd³⁺ 농도가 증가함에 따라 평균 입경의 증가상태는 관찰할 수 없었으며 생성된 입자의 모양은 spherical shape 를 형성하고 있으나 입자들의 agglomeration 이 심하게 나타나고 있음을 관찰할 수 있었 고 particle size 는 일정하게 관찰 할 수 없었다. 그림 (3.13)에 initial Gd(NO₃)₃ 농도가 변화되었을 때 제조된 가돌리늄 화합물의 모양을 나타내었다.



0.4 M



0.6 M



1.0 M

Fig.3.13 SEM Photographs of $Gd(OH)CO_3 \cdot H_2O$ Particles Prepared According to the Change of Gadolinium Concentration ($[urea]/[Gd^{3+}] = 30$, Aging Time = 60 min.)

사. 생성가스의 영향

Urea 가 수용액상에서 thermal decomposition 되면서 생성하는 NH_4^+ 와 CO_3^{2-} 중 핵생성에 영향을 주는 인자가 무엇인지 알아보기 위해 Urea 대신 NH_4^+ 만을 생성시키는 formic acid (HCONH_2) 만을 적가하여 $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$ 용액과 반응시킨 결과 침전물은 형성되지 않았다. 이것은 formic acid 에서 생성되는 NH_4^+ 와 그에 따른 hydrolysis 로는 침전물을 형성시킬 수 없음을 의미한다. 따라서 가돌리늄 화합물의 제조에 있어서도 앞의 Y_2O_3 분말 제조에 있어서와 같이 [9] 핵생성에 영향을 주는 인자는 NH_4^+ 가 아님을 알 수 있다. 반면에 수용액상에서 CO_2 만을 생성시키는 trichloroactic acid (CCl_3COOH) 를 Urea 대신에 사용했을 경우 약 70°C 부근의 낮은 온도에서 가돌리늄 침전물이 급격히 생성됨을 관찰할 수 있었다. 따라서, 가돌리늄 화합물의 핵생성에 관여하는 물질은 NH_4^+ 가 아니라 CO_2 가 직접적인 영향을 주고 있음을 알 수 있었다. 그러나 상기 trichloroacetic acid 를 사용했을 경우 생성되는 가돌리늄 화합물의 모양은 구형을 나타내지 못했다. 그림 (3.14) 에 trichloroactic acid 로 생성된 가돌리늄 화합물의 사진을 나타냈는데 그림에서 보는것 처럼 구형을 형성하지 못하고 agglomeration 이 심하게 나타난 것은 Urea 대신에 사용된 trichloroacetic acid 가 thermal decomposition 되면서 생성하는 CO_2 의 생성 속도가 Urea 의 경우보다 현저하게 빠름으로 인하여 spherical shape 의 입자를 얻을 수 없는 것으로 생각된다.

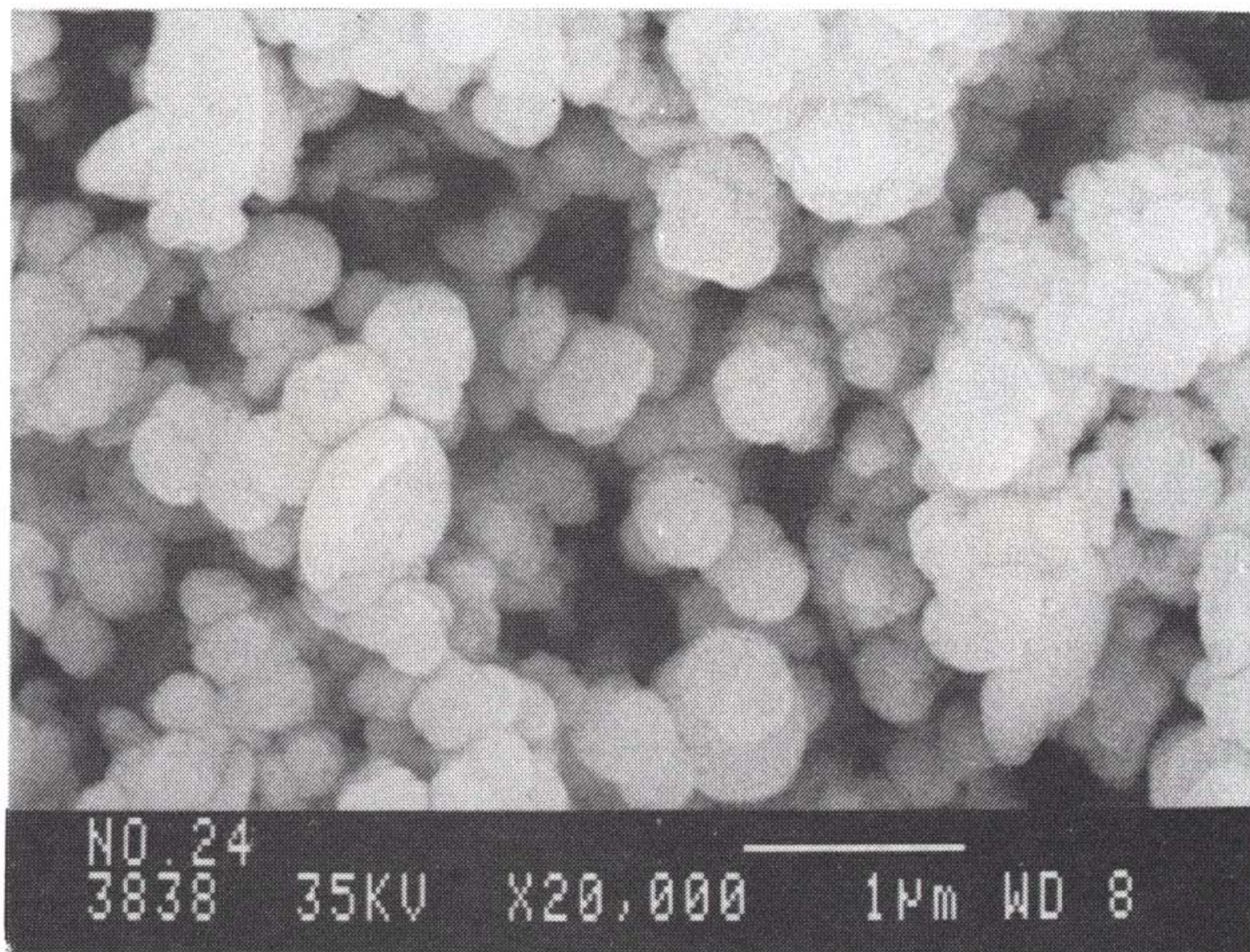


Fig.3.14 SEM Photograph of Gd Compound Produced with Trichloroacetic Acid

아. 여액의 처리

상기 $Gd(NO_3)_3$ sol'n 으로부터 $Gd(OH)CO_3 \cdot H_2O$ 화합물 제조후 고.액 분리를 수행하면 상기 그림(3.3)에서와 같이 여액이 발생하게 된다. 이 여액 중에는 소량이나마 Gd 가 잔존하게 되고 이를 회수하는 것이 중요하다. 대체적으로 폐액중의 rare earth metal 이나 metal compounds 는 oxalic acid($HOCOCOOH$) 를 이용하여 회수함이 밝혀져 있다.[10]

본 연구에서도 가돌리늄화합물 제조후 발생한여액을 oxalic acid를 이용하여 oxalate 화합물로 회수하였다. 실험 방법은 여액(농도 미상) 100ml에 0.1 M oxalic acid sol'n 을 적량 반응시켜 Gd oxalate 로 회수한 후 최종 폐액중에서 Gd 농도를 분석한 결과 (0.9 ppm-Gd/lit.) 로 여액중의 Gd 가 대부분 회수됨을 알 수 있었다.

5. 결 론

Gd(NO₃)₃ 용액과 Urea 를 사용하여 구형 monodispersed Gd(OH)CO₃.H₂O 화합물을 제조한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. Urea 용액상에서 제조된 Gd 화합물은 Gd(OH)CO₃.H₂O 형태를 나타냈으며 이를 600°C 이상의 질소 분위기에서 배소 시켰을 경우 cubic 형태의 Gd₂O₃ 분말을 얻을 수 있었고 1200°C 부근에서 cubic type 은 monoclinic 으로 상변화가 일어난다.
2. Gd(OH)CO₃.H₂O의 제조시 [Urea]/[Gd³⁺]을 30 이상으로 하였을 경우 99% 이상의 높은 회수 효율을 얻을 수 있다.
3. 구형 Gd(OH)CO₃.H₂O를 얻기 위한 최적 반응 온도는 85 °C부근이며 온도가 상승될 경우 Urea의 thermal decomposition 속도가 급격히 증가함에 따라 flake 모양의 침전물이 얻어졌다.
4. 반응농도를 증가시킬 경우 agglomeration 이 심하게 나타났으며 농도가 증가 할 수록 구형에서 벗어나는 경향이 있음을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

1. IAEA. Tech. Rep. Series No., 229 (1989)
2. V.K.LaMer and R.H.Dineger, J. Am, Chem, Soc., 72 (1950) 4847
3. E.Matijevic, "Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses, and Composites.", (Wiley, New York, 1984)
4. H.R.Shaw and J.J. Bordeaux, J.Am.Chem.Soc., 77(1955) 4729
5. D.I.Ryabchikov and V.A. Ryabukhin "Analytical chemistry of Yttrium and the Lanthanide Elements.", Ann Arber-Hun Prey Science Publ., Ann Avbor, M1, 1979.
6. N.E.Topp, "The Chemistry of Rare Earth Elements." (Elsevier, Amsterdam, 1965)
7. E.Matijevic and W.P.Hsu, J.Colloid and Interface Sci.,28(1987)506
8. R.C.Warner,J.Biol.Chem., 142(1942)709
9. D.Sordelet and M.Akinc,J.Colloid and Interface Sci., 122(1988)47
10. M.L.Salutsky and L.L.Quill, J.Am.Chem.Soc.,72 (1950) 3306

여 백

제 4 절 불소 회수 및 이용 기술 개발

목 차

1. 서론.....	195
2. 불소 광유리 / 광 섬유에의 응용.....	196
가. 광 섬유 개발 역사 및 종류.....	196
3. 광 전송 원리 및 전송에 미치는 영향.....	199
가. 광 전송 원리.....	199
나. 빛의 세기 약화의 고유 성질.....	200
다. 여러 물질의 빛 세기약화의 고유 성질.....	201
라. 빛 세기 약화에 영향을 주는 외부 성질.....	203
4. 불소 광 섬유.....	205
가. 제 2 세대 광섬유용 불소 화합물.....	205
나. 불소 광 유리 제조.....	207
다. 불소 유리 제조 공정.....	209
라. 앞으로의 연구 방향.....	210
5. 결론.....	211

표 목 차

Table 4.1	Predicted Minimum Absorption Losses for a Range of Glasses and the Wavelengths for the Maximum Transmission.....	202
Table 4.2	The Absorptions at 2.55 μm of a Range of TM ions in a HMF Fluoride Glass and the Levels of These Contaminants Observed in a Fiber Showing Total Absorption Losses at a 2.55 μm of 1 db / km.....	204
Table 4.3	Zr-based Fluoride Compositions.....	205
Table 4.4	Z(H)BLAN Fluoride Glass Compositon for Optical Fibers	206
Table 4.5	Analytical Techniques for Glasses and their Constituents	208

그 림 목 차

Fig. 4.1	Attenuation or Power Loss in an Optical Fiber is Caused by a Variety of Processes.....	199
Fig. 4.2	Intrinsic Loss Mechanisms.....	200
Fig. 4.3	Absorption and Scattering Losses for a Range of Optical Materials Plotted on a Log - Log Scale Which Gives Straight Lines for Rayleigh Scattering but a Slight Curvature to the Multiphonon Edge.....	201
Fig. 4.4	Schematic Representation of the Mechanisms Responsible for Optical Absorption in a Hypothetical Vitreous Solid....	203
Fig. 4.5	Block Diagram for Preparation of Fluoride Glass.....	209

1. 서 론

원자력 분야에서 UF_6 를 출발물질로 시작되는 공정은 필히 부산물로 불소 액체 폐기물을 남기게 된다. 국내에는 이와 관련하여 UF_6 로 부터 UO_2 분말을 제조하는 재변환 시설과 역시 UF_6 로 부터 UF_4 를 제조하는 시설을 보유하고 있다. 특히 재변환 시설은 UO_2 분말을 년 200톤 제조할 수 있는 시설로 이때 폐기물로 발생하는 불소량은 년 85톤 이다. 현재로서는 회수된 불소 폐기물은 계속 저장되고 있는 실정이다. 그러나 앞으로 국내 원전에 대한 전력공급의 의존도가 계속 높아가고 산업이 계속 발전함에 따라 추가 재변환 시설 및 더많은 UF_6 의 사용이 기대되고 있기 때문에 이로인한 불소 폐기물은 기하급수적으로 늘어갈 전망이다. 이의 효율적 회수 및 재활용은 핵연료 국산화와 더불어 대단히 중요한 과제요 시급히 해결되어야 할 과제이다. 특히 불소 화합물은 반응성이 대단히 높아 방류 시켰을 경우 환경오염이 심각할 뿐만 아니라 고가 물질이어서 공정의 경제성을 높이기 위해 필히 회수되어야 한다. 지금까지 재변환 공정에서 배출되는 불소의 처리의 경우 외국에서는 다음과 같이 처리되고 있다.

- 미주 원자력 선진국은 재변환 및 기타 원자력 시설로 부터 배출되는 불소 폐기물은 CaF_2 로 회수되어 저장 (야적) 되고 있음.
- 독일 (KWU/RBU) 는 재변환 시설에서 배출되는 불소를 NH_4F 용액 상태로 Hoechst 판매
- 스웨덴 (Asea Atom) 은 재변환 시설에서 배출되는 불소를 $Ca(OH)_2$, $CaCO_3$ 를 거치는 2단 침전법을 사용하여 전량 CaF_2 로 회수하고 제철공장 용제 용으로 판매.

국내의 경우 1987년 부터 재변환 시설에서 배출되는 불소의 효율적인 회수 및 재활용에 관한 연구가 수행 되었는데 AUC 여액중에 잔존하는 우라늄을 제거한 다음 폐액중에 남아있는 다량의 불소를 NaF 로 1차 회수한 다음 2차로 CaF₂ 로 불소를 회수하여 최종 폐액중의 우라늄 농도 0.1 ppm, 불소농도 1 ppm 으로 제어하는 공정을 개발하였고 또한 회수되는 NaF 가 여과성이 우수하고 분말 취급이 용이하도록 입도크기를 1~2 μm 에서 수백 μm 까지 제어할 수 있었고 이의 기본 연구가 토대가 되어 상용규모 재변환 공장의 불소회수 공정이 정립되고 설치 되었다.

그러나 이제까지의 불소 회수 연구는 환경오염 방지의 측면에서 전량 회수저장의 개념이었으나 누적되는 불소 폐기물량이 방대해지고 또한 앞으로 핵연료 공급량 증대가 예상되기 때문에 불소 폐기물량 또한 기하급수적으로 증대될 전망에 있고 그리하여 폐기에 소요되는 시설, 자재, 경비등이 막대하게 투자될 전망에 있기 때문에 이의 적절한 재활용은 공정의 경제성 제고에 무엇보다 중요하며 재활용에 따른 공정개발 역시 연구 되어야 할 과제이다.

그러므로 본 연구에서는 '87년 부터 '89년 까지 3년간의 특정연구를 통해 개발된 불소 회수 공정을 근간으로 재활용이 용이한 공정으로 개선될 수 있도록 기본 개념을 정리하고 방향을 제시하는데 있다.

2. 불소 광유리/공섬유에의 응용

가) 광섬유 개발 역사 및 종류

고아섬유는 전송 손실이 극히 낮고, 주파수가 마이크로파 보다 수만 배 높은 광파를 캐리어로 이용하므로 매우 높은 정보 용량을 전달 대역폭의

제한 없이 장거리에 전송할 수 있다. 또한 광섬유는 비유도체 이므로 습기의 영향 및 전자파의 유도장애를 받지 않는다. 이렇게 광을 이용한 정보는 음성 및 영상자료등 다양한 자료를 전송할 수 있으며 그 이용도는 날로 다양해지고 있고 그 응용 분야를 보면 전화망 뿐만 아니라 컴퓨터 네트워크, 케이블 T.V 방송, 전력회사, 군사목적, 의약분야 등 다양하게 이용되고 있다. 뿐만 아니라 뛰어난 열적 안정성 및 내방사성 특성을 갖는 광섬유의 개발로 원자력 시설에서의 응용도 늘어나고 있다.

광섬유 개발 역사를 보면 우선 길고 가는 부전도성 유리물질을 통해 빛을 전송시키려는 개념은 1854년 부터 있어 왔다. 영국의 물리학자 J. Tyndall 은 강한 물줄기 속으로 빛이 전송될 수 있음을 증명했고, 1878년에는 알렉산서 그래함 벨이 "포토폰" 이라는 전화기를 발명하여 빛으로 음성을 전달했다. 1910년에는 내부반사에 의해 긴 원통형 부전도체 내로 전자기파를 전송시킬 수 있는 가능성이 제시된 이후 1920년에 첫번째 실제 연구가 수행 되었다. 그러나 1960년대 정보를 대량 전송시킬 수 있는 Laser 가 개발됨으로 해서 1966년 카오와 호크행에 의해 처음으로 광을 전송시킬 수 있는 안내관으로 glass fiber 의 사용이 제안되었다. 이때 제조된 fiber 의 광손실은 1000dB/km 이상이었고 1970년에 미국 코닝사에서 glass-fiber 가 제조되었는데 광손실은 20dB/km 까지 광손실률을 낮추어 왔다. 1970년대 중반부터 용융실리카 광섬유가 산업화가 추진되면서 1979년에는 이론 손실율의 한계인 0.2dB/km 에 까지 육박하게 되고 1980년대 부터 세계 각국에서는 다방면으로 광섬유가 산업에 사용되고 있으며 사용량이 매년 30%씩 증가될 정도로 급속히 사용량이 확대되고 있다.

그런데 광섬유를 광통신에 사용될 경우 현재 개발되고 산업화된 응용

실리카는 50km 당 중계소를 설치하여 정보를 재생시켜 주어야 하기 때문에 도시간 통신에는 적합하더라도 국가간 즉 대륙이나 해양 행단을 위해서는 보다 더 멀리 전송시킬 수 있는 극저광손실율을 보여주는 제 2 세대 광섬유의 출현이 기대되고 있다. 이런 제2세대 광섬유의 후보 물질로 현재 불소 화합물을 주축으로 한 불소 광섬유 개발이 시도되어 현재 상당수준까지 도달되어 있다.

현재 불소 광섬유의 주 개발국으로 일본, 미국이 주류를 이루고 있고, 대부분 파이롯 규모의 개발 단계에 있으며 머지않은 가까운 장래에 현재 개발되고 사용중인 용융 실리카 광섬유와 대체될 전망이다.

• 현황

	이론손실율(dB/Km)	중계소설치	비 고
구 리	-	5 Km	
용융실리카	0.1	~50 Km	상업화 (<1 dB/Km)
불소광섬유	0.013	500~2000 Km	개발중 (0.7dB/Km, 미국)

특히 불소 광섬유는 내방사성이 용융 실리카 보다 우수하며 원자력 시설 내 사용 적합.

3. 광전송 원리 및 전송에 미치는 영향

가. 광전송 원리

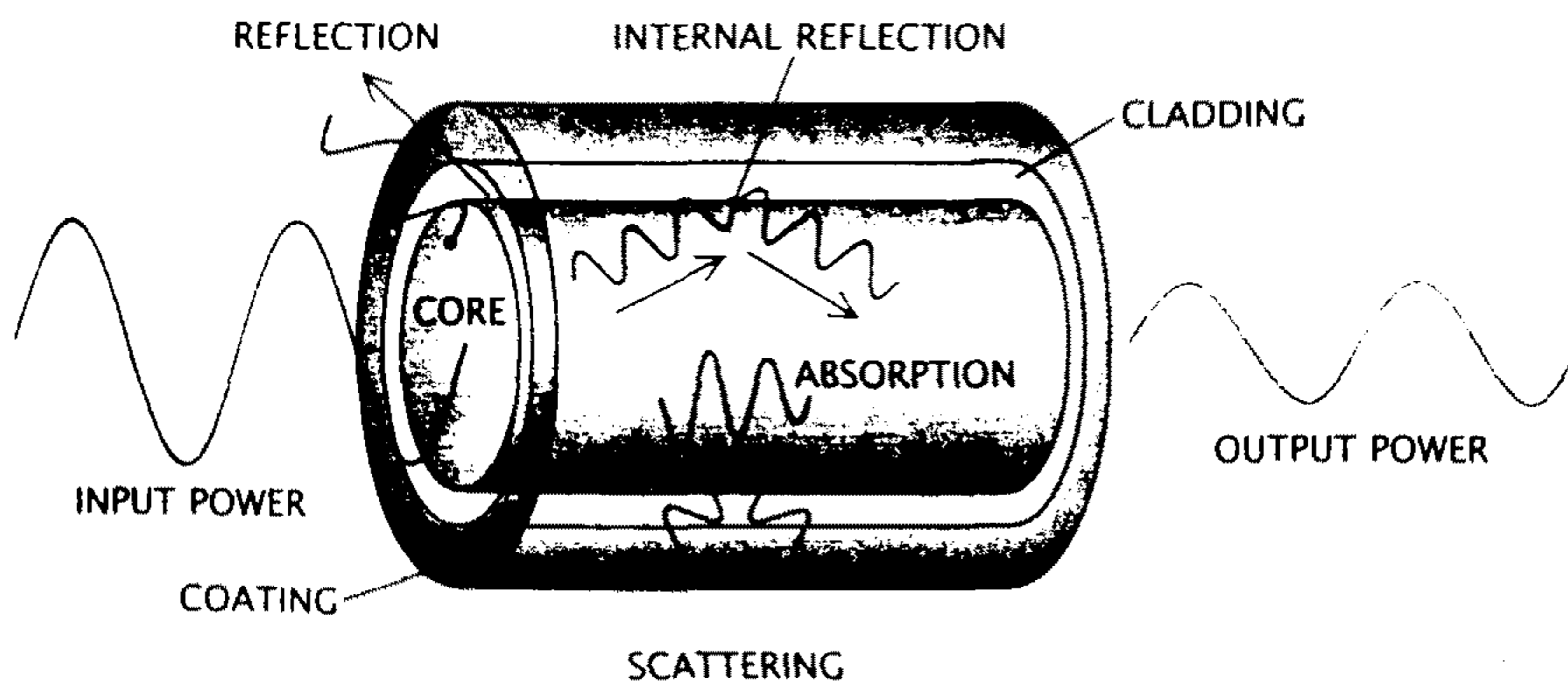


Fig. 4.1 Attenuation, or Power Loss, in an Optical Fiber is Caused by a Variety of Processes

- 광섬유를 통한 빛의 전송 원리 (Fig. 4.1)
 - Cladding 과 core 와의 굴절율 차이로 인해 전송되는 광은 core 속으로 전반사 되면서 전송된다.
 - 빛이 전달될시 흡수, 산란, 투과 (반사) 성질이 있음.

흡수와 산란을 최소화 해야지만 빛으로 전달되는 정보의 손실을 최소화 시킴.

나. 빛의 세기 약화에 미치는 고유 성질

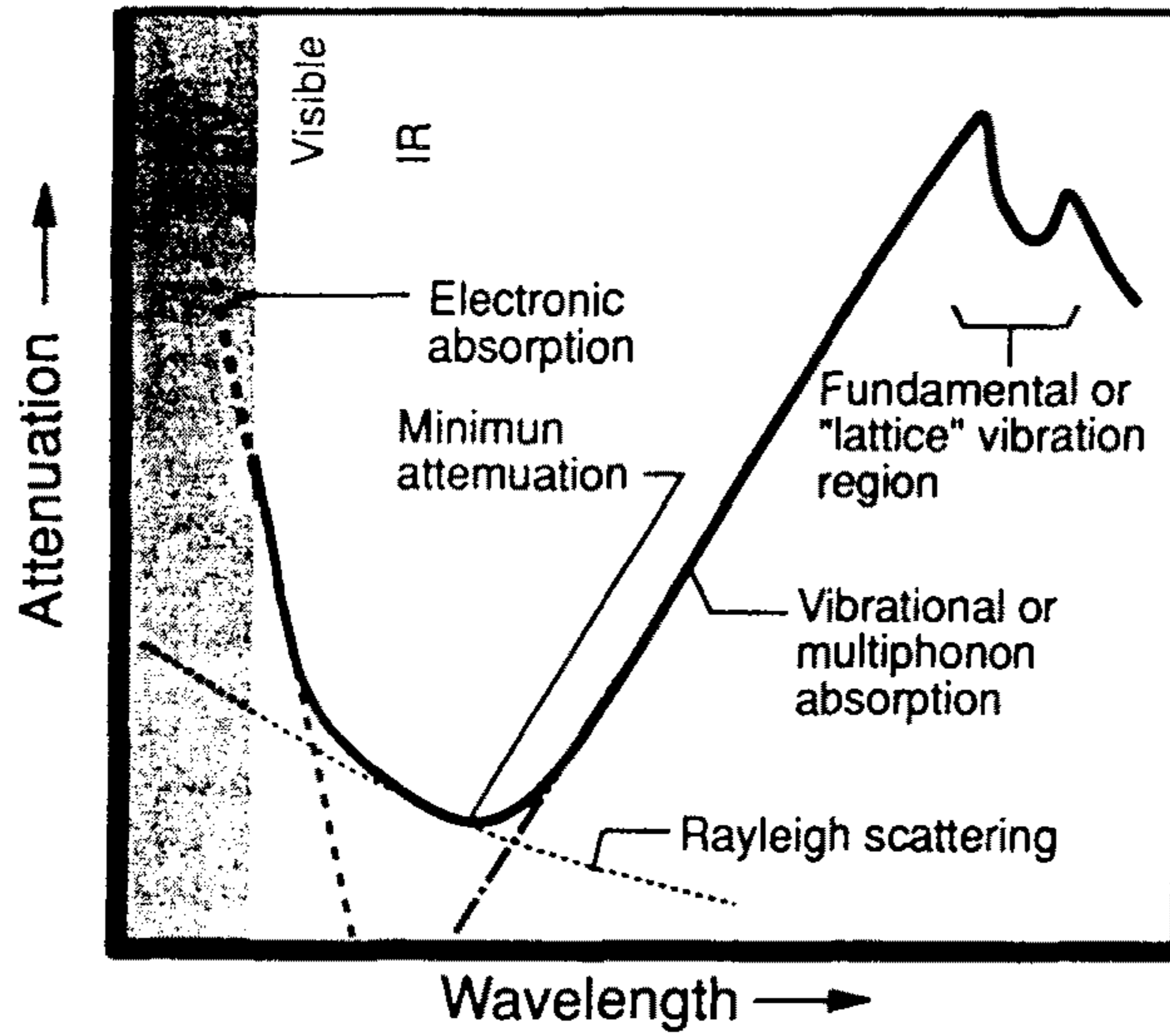


Fig. 4.2 Intrinsic Loss Mechanisms

- 빛의 전달 세기를 약화시키는 성질 (Fig. 4.2)

- 고유 성질 (Intrinsic property)

- : Absorption (electronic/vibrational)

- Rayleigh scattering

- * absorption 에 가장 약한 wavelength 의 빛을 사용해야만 다량의 정보를 멀리까지 전달할 수 있음.

다. 여러물질의 빛세기 약화의 고유 성질

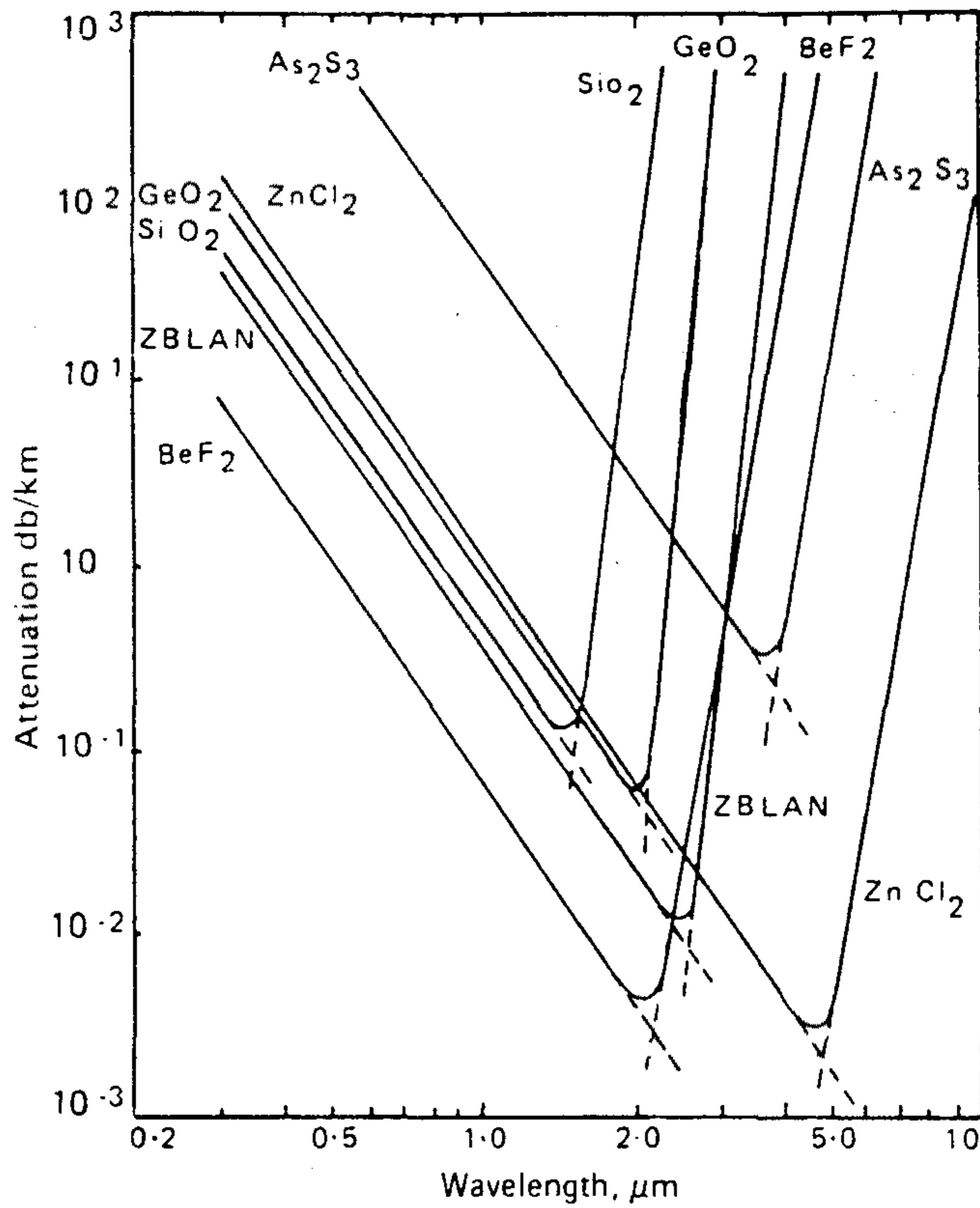


Fig. 4.3 Absorption and Scattering Losses for a Range of Optical Materials Plotted on a Log-log Scale Which Gives Straight Lines for Rayleigh Scattering but a Slight Curvature to the Multi-phonon Edge

- 빛세기 약화의 고유 성질은 물질자체에 의해 결정된다. (Fig. 4.3, Table 4.1)

Table 4.1 Predicted Minimum Absorption Losses for a Range of Glasses
and the Wavelengths for Maximum Transmission

Material	Minimum loss (dB Km)	Wavelength (μ m)
As ₂ S ₃	0.33	3.6
SiO ₂	0.14	1.6
GeO ₂	0.06	2.0
ZBLAN fluoride	0.013	2.5
BeF ₂	0.005	2.1
ZnCl ₂	0.0034	4.6

라. 빛세기 약화에 영향을 주는 외부 성질

- 광섬유 제조 조건에 따라 영향 받음

- 불순물에 의한 영향 (Fig. 4.4, Table 4.2)

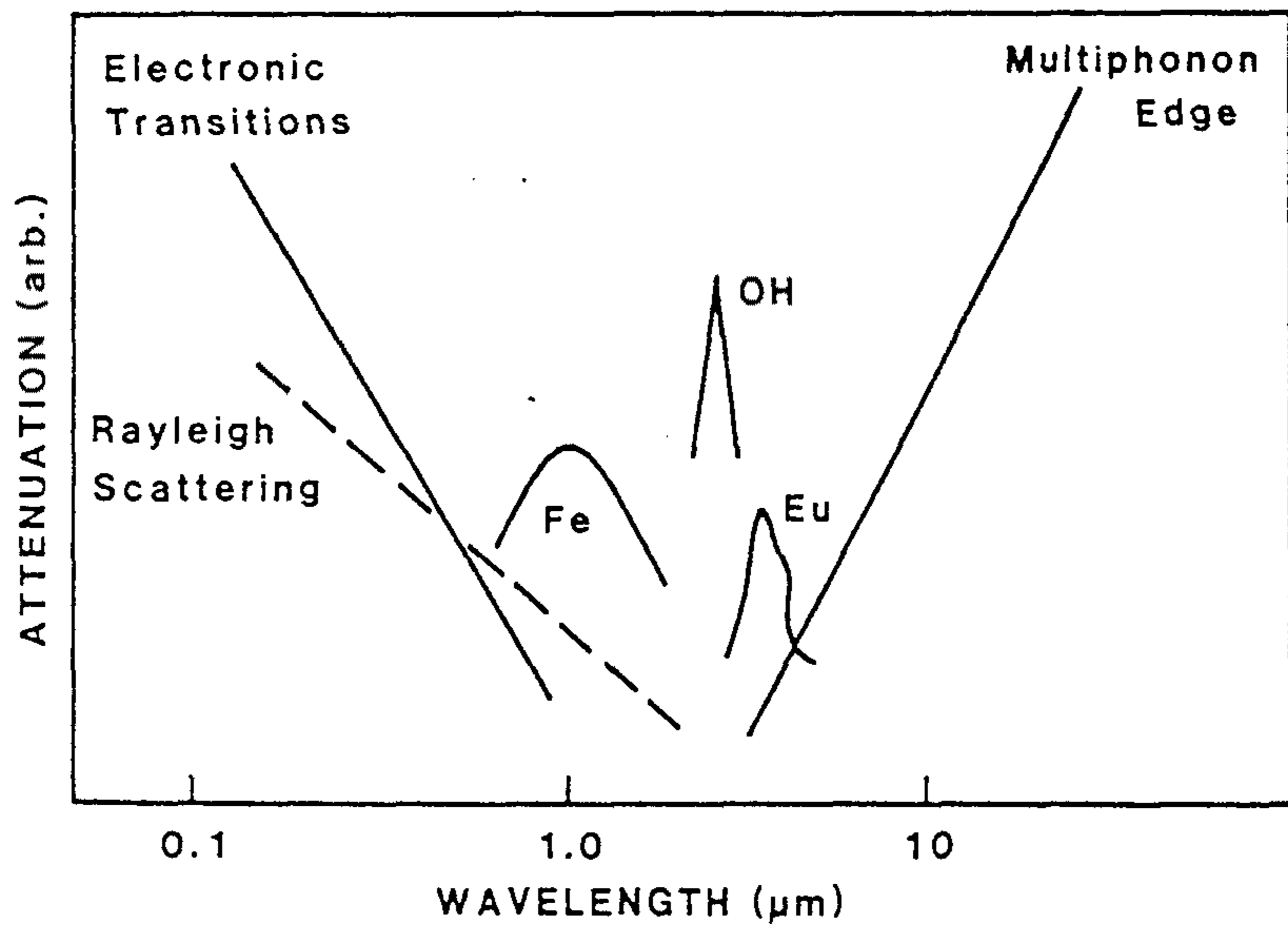


Fig. 4.4 Schematic Representation of the Mechanisms Responsible for Optical Absorption in a Hypothetical Vitreous Solid

Table 4.2 The Absorptions at 2.55 μm of a Range of TM Ions in a HMF Fluoride Glass (France et al., 1986b; Ohishi et al., 1983) and the Levels of these Contaminants Observed in a Fibre Showing Total Absorption Losses at 2.55 μm of 1 dB Km^{-1} (France et al., 1986b)

Species	Loss at 2.55 μm (dB Km^{-1} ppb $^{-1}$)	Observed conc. (ppb)
Fe ²⁺	2.6×10^{-2}	<0.1
Fe ³⁺	< 10^{-3}	~100
Cu ⁺	< 10^{-6}	-
Cu ²⁺	10^{-4}	40
Co ²⁺	2.8×10^{-2}	15
Ni ²⁺	0.4×10^{-2}	20
Nd ³⁺	2.0×10^{-2}	20

4. 불소 광섬유

가. 제2세대 광섬유용 불소 화합물

- 현재 개발중인 불소 화합물은 다양하다.

그중 가장 적합한 섬유로서 (가공성이 용이하고 견고해야 한다)

ZBLAN 이 개발의 대상이다. (표 4.3 참조)

Table 4.3 Zr-based Fluoride Compositions

Glass Acronym	Composition (MOL %)											
	ZrF ₄	BaF ₂	ThF ₄	LaF ₃	AlF ₃	NaF	LiF	SrF ₂	CaF ₂	PbF ₂	GdF ₃	HfF ₄
ZB (1)	50	50										
ZB (11)	65	35										
ZT	57		43									
ZS	70							30				
ZP	50									50		
ZBL	62	33		5								
ZBT	58	33	9									
ZBN	50	25				25						
ZBG	63	33									4	
ZBS	70	15						15				
ZTL	60		30	10								
ZTA	50		43		7							
ZTS	65		15					20				
ZBTN	50	20	7.5			22.5						
ZBTL	60	25	8	7								
ZBTA	65	10	21		4							
ZBLN	58	15		6		21						
ZBLLi	58	15		6			21					
ZBLA	58	33		5	4							
ZBAN	52	26			4	18						
ZBALi	52	24			4		20					
ZBAG	61.8	32.3			2.0						3.9	
ZBLAN	55.8	14.4		5.8	3.8	20.2						
ZBLALi	53	19		5	3		20					
ZBTLN	47.5	12.5	8	7		25						
ZBTLANLiCaP	53	22	7.7	4.2	0.6	3.4	6.9		0.4	1.8		
HB (1)		50										50
HB (11)		35										65
HT			40									60
HBL		33		5								62
HBT		33	7									60
HBLA		33		5	4							58

- 현재 개발중인 ZBLAN fiber optics 의 core 와 cladding 의 구성 성분 (표 4.4 참조)

Table 4.4 Z(H)BLAN Fluoride Glass Composition for Optical Fibers

Glass	Composition (mol%)					
	ZrF	HfF	BaF	LaF	AlF	NaF
Z(H)BLAN						
Core	53		20	4	3	20
Cladding	39.7	13.3	18	4	3	22

나. 불소 광유리 제조

- 불소 화합물의 성질

ZrF_4 : 불소유리 base material

BaF_2 : ZrF_4 의 유리화를 위한 modifier

AlF_3 : 유리화 결정화 억제제

LaF_3 }
NaF } : 유리의 비 투명화 억제제

- 분말용융 온도 : $1000\text{ }^\circ\text{C}$
- 분위기 : RAP (reactive atmosphere processing : CCl_4 , NF_3)
 $ZrF_4 \rightarrow ZrF_3$ 진행억제
최근 미량의 SnF_4 , InF_3 사용으로 N_2 분위기 사용가능
($2 ZrF_3 + InF_3 \rightarrow 2 ZrF_4 + InF$)
- 불순물 측정용 분석 장비 (표 4.5 참조)

Table 4.5 Analytical Techniques for Glasses and their Constituents

	SSMS	AAS	PES	NAA	IEC
Minimum detectable mass, ng	0.0001	0.01	0.1-10	0.001	0.01-1
Elemental limitations	None	Metals	None	None	None
Matrix complications	Few	Many	Some	Some	Few
Background complications	Few	Few	Many	Some	Few
Simplicity of sample preparation	Fair	Fair	Poor	Good	Fair
Sample in-out time, days	1-2	0.5	0.5	>2	0.5
Cost per analytical sample, \$	300-500	150*	150*	200-400	150*

SSMS = Spark-source mass spectrography
AAS = Atomic absorption spectroscopy
PES = Plasma emission spectroscopy
NAA = Neutron activation analysis
IEC = Ion-exchange chromatography

다. 불소 유리 제조 공정

재변환 폐액인 불소 폐기물로 부터 불소를 회수하며 그 제조 공정은 그림 4.5 와 같다.

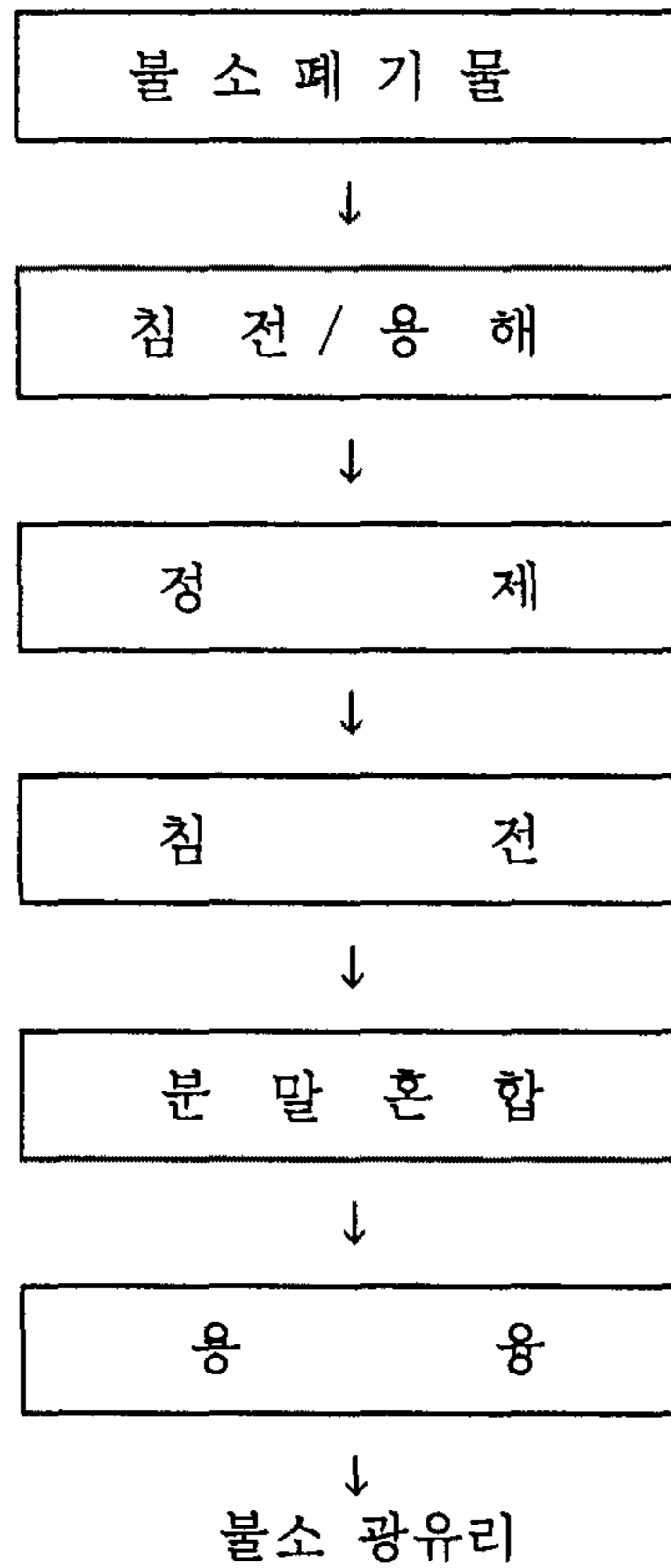


Fig. 4.5 Block Diagram for Preparation of Fluoroide Glass

라. 앞으로의 연구 방향

1) 금속 불소 화합물의 정제

현재 상용 재변환 시설에서 제조된 NaF 에는 불순물로서 우라늄이 70 ppm, 전위금속들인 Fe, Cu, Co, Ni 들이 각각 10 ppm 미만들이다. 결국 위의 불순물은 광유리/광섬유의 재료로 적합하지 못하기 때문에 필히 제거해야만 한다. 그러므로 불순물이 유입되는 과정을 공정을 통해 살펴보면

AUC 제조의 경우 UF_6 와 증류수, 그리고 마모니아 및 탄산가스가 사용되는데, UF_6 , 암모니아 및 탄산가스에는 전위금속이 존재하지 않을 것으로 개대되고 증류수의 경우 상당량 존재하리라 예상된다. 이외 불순물 유입경로로서 NaF 제조시 NaOH 가 투입되는데 공업용으로써 98%가 투입되기 때문에 결국 NaF 의 순도를 높이기 위해서는 1차 사용되는 증류수와 NaOH 은 순도가 높아야 한다.

우라늄이 70 ppm 함유된것은 결국 AUC 여액중에 우라늄을 추출한 폐액이지만 NaF 제조시 유입된 것으로 이것은 NaF 결정화시 결정화 속도를 잘 제어 시키면서 입도 크기를 크게할 필요가 있다.

2) 제조된 ZBLAN fiber optic 의 기계적 특성

ZBLAN 유리의 Viscosity, Durability, Strength 향상을 위한 유리화 조건이 계속 연구 되어야 한다.

5. 결 론

원자력 시설 (특히 재변환 시설) 에서 배출되는 불소 폐기물은 공정의 경제성 극대화를 위해 재활용 되어야 하는데 현재 제2세대 광섬유로 불소를 함유하는 금속 불화물 (ZBLAN) 이 가장 유망한 후보 물질로서 광통신 계통 선진국에서는 현재 개발중에 있다. 그러므로 본 연구에서 제시된 바와 같이 원자력 시설로 부터 배출되는 폐 불소를 광섬유화 하려는 시도는 국내가 세계 최초이기 때문에 이 분야에서 국제 특허 취득이 가능함.

여 백

제 5 절 A1도핑 핵연료 소결체 비교

목 차

1. 개요 -----	218
2. 문헌조사 -----	219
가. Al 산화물 및 수화물의 열간 전이 -----	219
나. Al 첨가 UO ₂ 핵연료의 연구 동향 -----	222
3. 실험 방법 -----	226
가. 분말의 준비 및 소결 -----	226
나. TG/DTA 및 Dilatometer를 이용한 열간특성 조사 -----	229
다. 소결특성 조사 -----	230
4. 결과 및 고찰 -----	231
가. Al 화합물의 열간특성 -----	231
나. Al 첨가 UO ₂ pellet의 성형특성 -----	234
다. Al 첨가 UO ₂ pellet의 소결특성 -----	240
5. 결론 -----	257
참고문헌 -----	258
4. 결론	

표 목 차

Table 5.1	Composition and Crystallographic System of the Various Aluminum Hydroxides -----	220
Table 5.2	Crystallographic Data of the Various Aluminum Oxides and Aluminum Hydroxides -----	220
Table 5.3	Thermal Phase Transition of Aluminum Hydroxide -----	223

그림 목 차

Fig. 5. 1. Phase Diagram of $UO_2-Al_2O_3$. -----	224
Fig. 5. 2. Particle Size Distributions of (a) $Al(OH)_3$ and (b) Al_2O_3 . -----	227
Fig. 5. 3. DT/TGA Curves of (a) $Al(OH)_3$, (b) $AlOOH$ and (c) ADS at Low Temperature Region. -----	232
Fig. 5. 4. DT/TGA Curves of (a) $Al(OH)_3$, (b) $AlOOH$ and (c) ADS at High Temperature Region. -----	235
Fig. 5. 5. Effect of Al-doping on Green Density versus Applied Pressure. -----	237
Fig. 5. 6. Effect of Al-doping on the Sinterability versus Applied Pressure of UO_2 Pellets Sintered at $1710\text{ }^\circ\text{C}$ for 3 h in H_2 Atmosphere. -----	238
Fig. 5. 7. Sintering Characteristic of Pure UO_2 and 200 ppm Al-doped UO_2 Pellets Sintered at $1710\text{ }^\circ\text{C}$ for 3 h in H_2 Atmosphere. -----	239
Fig. 5. 8. Dilatometrically Measured Sintering Densification of Pure UO_2 and 200 ppm Al-doped UO_2 Pellets. (Heating Rate : $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$) -----	241
Fig. 5. 9. Dilatometrically Measured Sintering Densifications of Pure UO_2 and UO_2 Pellets in which Al is Doped more than 200 ppm. (Heating Rate : $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$) -----	242
Fig. 5.10. Sintering Curve and Sintering Rate of (a) Pure UO_2 , (b) 200 ppm Doped $Al(OH)_3-UO_2$ and (c) 200 ppm Doped ADS- UO_2 . -----	243
Fig. 5.11. Dilatometrically Measured Sintering Densifications of (a) $AlOOH-UO_2$, (b) $Al(OH)_3-UO_2$, (c) $Al_2O_3-UO_2$ and (d) ADS- UO_2 . -----	246

Fig. 5.12. Sintered Densities of Pure UO ₂ and 200 ppm Al-doped UO ₂ Pellets at 1710 °C for Various Times. -----	247
Fig. 5.13. Pore Structure of the Four Test Variants ; (a) PU, (b) B01, (c) A01 and (d) AS1. -----	249
Fig. 5.14. Sintered Densities of AlOOH-UO ₂ Pellets at 1710 °C for Various Times. -----	250
Fig. 5.15. Sintered Densities of Al(OH) ₃ -UO ₂ Pellets at 1710 °C for Various Times. -----	251
Fig. 5.16. Optical Micrographs of Al Doped UO ₂ Pellets Sintered at 1710 °C for 1 or 3 h in H ₂ Atmosphere and Etched by HNO ₃ +H ₂ O Solution ; (a) PU, 3h, (b) AS2, 3h, (c) A01, 1h and (d) A01, 3h. -----	253
Fig. 5.17. Micrographs of A02 Pellet Sintered at 1710 °C for 3 h in H ₂ Atmosphere ; (a) Polished Surface, (b) Al K α Distribution Map from (a), and (c) Etched Surface of the Same Sample with (a). -----	254
Fig. 5.18. Effect of Al-doping on Open Porosity. -----	256

1. 개 요

핵연료는 로내에서 조사(irradiation)를 받는 동안 치밀화(densification)와 부풀음(swelling)에 의한 치수(dimension)의 변화가 발생한다. 치밀화는 소결체에 존재하는 잔유기공의 수축에 의해서 발생하며, 부풀음은 기지상(matrix phase)인 UO_2 와 고용체를 형성하거나 기포(gas bubble)나 침전물(precipitates)로 존재하는 핵분열 생성물(fission product)에 의해서 발생한다 [1-3]. 핵분열 기체생성물이 방출되면 UO_2 소결체 내를 확산이동하므로 [4] 연료의 연소도(burn up)가 높아지거나 사용온도가 높아질수록 부풀음 현상에 대한 중요성은 더욱 증가하게 된다.

핵분열 기체생성물의 방출을 억제하려면 여러 가지 인자를 조절하여야 하지만, 기체 생성물의 방출이 UO_2 소결체 내를 확산이동한다면, UO_2 의 입자크기(grain size)를 크게하고 개기공도(open porosity)를 작게함으로써 효과적으로 제어할 수 있다. 큰 입자크기의 UO_2 소결체 제조를 위하여 소결 분위기 [5,6]나 첨가제 [7-8]를 변화하는 등의 많은 연구가 이루어졌으며, 개기공도를 낮추는 연구는 소결밀도를 높히거나 혹은 Al 화합물을 첨가하여 수행되었다. 특히, 후자의 경우는 독일 KWU/RBU 에서 200 ppm (Al/U 기준) 정도의 $Al(OH)_3$ 를 첨가하여 1 % 미만의 개기공율을 지닌 소결체를 제조할 수 있었다. 아울러 본 연구소에서는 Al 첨가 UO_2 소결체와 관련하여 첨가된 Al의 균질도를 높히고자 AUC 공정 중에 Al 화합물을 첨가하여 균질도를 높히려는 연구가 수행된 바 있다 [10]. 그러나, 첨가된 Al을 제공할 물질(source material)로 여러 종류의 Al 화합물이 있으나, 이에 대한 체계적인 보고는 없다.

따라서 본 연구에서는 여러 종류의 Al 화합물 중 $Al(OH)_3$, $AlOOH$, Al_2O_3 및 Al-distearate (ADS)를 선택하여 각 화합물이 UO_2 의 소결특성에 미치는 영향을 비교 분석하고자 한다.

2. 문헌조사

가. Al 산화물 및 수화물의 열간전이

Al 산화물(oxide)인 Al_2O_3 는 대표적인 세라믹스로서 χ , η , γ , δ , κ , θ 및 α 상 등의 동질이상을 갖는다. 각 상 간의 전이는 Al 화합물의 종류 및 특성에 따라 서로 다른 경로를 거쳐 진행되며, α 상이 고온에서 가장 안정한 상이다. Al 수화물은 일수화물 (monohydroxide : $AlOOH$)과 삼수화물 (trihydroxide : $Al(OH)_3$)로 대별되며, 조성과 결정계의 차이에 따라 삼수화물인 gibbsite (혹은 hydrargillite 라고도 함)와 bayerite 및 일수화물인 boehmite 와 diaspore가 존재한다[11]. 각 수화물의 조성은 지역에 따라 약간씩 표기를 달리하고 있으며, 이들에 대한 조성과 결정계를 표 5.1에 요약하였다. 아울러 Al 산화물과 수화물의 결정계수를 표 5.2에 요약하였다. Al 수화물은 보통 천연이나 인공적으로 생산이 가능하며, gibbsite와 boehmite는 bauxite의 주성분이다. 이 수화물들은 열이 가해지면 탈수 (dehydration)되어 산화물로 변하게되며, 삼수화물은 입자크기에 따라 산화물로 변하는 과정이 달라진다 [12 , 13].

Al 수화물의 탈수에 의한 열분해 과정은 보고자에 따라 전이온도나 상이 약간의 차이가 있지만, 다음과 같은 과정으로 진행된다. 입자크기가

Table 5.1 Composition and Crystallographic System of the Various Aluminum Hydroxides

물 질	조 성			결정계
	I	II	III	
gibbsite	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$	$\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$	monoclinic
bayerite	$\beta\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$	$\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$	hexagonal
boehmite	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$	$\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$	orthorhombic
diaspore	$\beta\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$	$\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$	orthorhombic

I : 미국의 표기법, II : 구조화학적 표기법, III : 독일의 표기법

Table 5.2 Crystallographic Data of the Various Aluminum Oxides and Aluminum Hydroxides

	a (Å)	b	c	비 고
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	4.76		12.97	
γ	8.01		7.73	
δ	7.94		23.5	
η	7.92			
θ	11.8	2.92	5.64	$\beta=104^\circ$
κ	9.71		17.86	
χ	5.56		13.44	
gibbsite	8.67	5.07	9.72	$\beta=94.5^\circ$, 단사
bayerite	5.05		4.73	육방
boehmite	2.86	3.69	12.44	사방
diaspore	2.84	4.41	9.40	사방

큰 gibbsite는 200 °C 부근에서 boehmite와 χ 상 산화물로 전이되며, 500 °C 부근에서 boehmite가 모두 χ 상 산화물로 전이되어 χ -Al₂O₃ 만 존재한다. 그러나, 입자크기가 작은 gibbsite는 300 °C 부근에서 모두 χ -Al₂O₃로 전이되어 boehmite가 생성되지 않는다. χ 상은 950 - 1050 °C 에서 κ 상, 1100 °C 부근에서 θ 상으로, 1290 °C 부근에서 α 상으로 전이된다. 입자크기가 큰 bayerite는 220 °C 부근에서 boehmite와 η 상 산화물로 전이되며, 500 °C 부근에서 boehmite가 모두 η 상 산화물로 전이되어 η -Al₂O₃ 만이 존재하게 된다. 반면, 입자크기가 작은 bayerite는 300 °C 부근에서 모두 η 상 산화물로 전이되어, 입자크기가 작은 gibbsite의 경우와 마찬가지로 boehmite가 형성되지 않는다. η 상은 800 °C 부근에서 θ 상으로, 1230 °C 부근에서 α 상으로 전이된다. 한편 boehmite는 500 °C 부근에서 γ 상으로, 850 - 950 °C 에서 δ 상으로, 1170 °C 부근에서 θ 상으로, 1260 °C 부근에서 α 상으로 전이되며, diaspore는 다른 수화물에 비해서 낮은 500 °C 부근에서 α 상으로 모두 전이된다.

이외에도 Al 수화물로는 알루미늄 염 수용액과 알칼리와 반응에 의한 비정질 (amorphous) 알루미늄 수화물과 boehmite gel이 존재한다[14]. 비정질 알루미늄 수화물의 열간 전이는 앞의 결정질과는 달리 250 - 300 °C에서 비정질 알루미나로 탈수반응을 하고, 800 °C 부근에서 γ -Al₂O₃로 결정화된다. 이 γ 상은 1000 °C 부근에서 일부가 θ 상으로 전이되고, 1100 °C 부근에서 모든 상이 α 상으로 전이된다. 한편 boehmite gel은 400 - 450 °C 에서 γ 상 산화물로 전이되며, γ 상의 일부가 1000 °C 부근에서 θ 상으로 전이하고 1140 °C 근처에서 모든 상이

α 상으로 전이한다. 상기한 Al 수화물 및 산화물의 온도에 따른 상전이를 표 5.3 에 요약하였다.

나. Al 첨가 UO_2 핵연료의 연구동향

UO_2 핵연료에 Al 이나 Al 화합물을 첨가하는 목적은 크게 다음과 같이 분류해 볼 수 있다. (1) 큰 입자크기를 갖는 UO_2 핵연료, (2) UO_2 입자 내에 Al을 분산시켜 핵반응 기체 생성물의 방출을 억제하는 UO_2 핵연료, (3) UO_2 입계에 존재하는 유리상에 의한 creep 특성을 향상시킨 UO_2 핵연료 및 (4) 개기공율이 낮아진 UO_2 핵연료. 앞에서 언급하였듯이 큰 입자크기를 지닌 UO_2 핵연료는 소결 분위기나 첨가제를 조절하여 얻을 수 있다. 여러가지 첨가제 중의 하나가 Al 화합물이다. Lay [10]은 $UO_2-Al_2O_3$ 상평형도(그림5.1)를 근거로 하여 UO_2 를 액상소결하였다. 0.5 w/o Al_2O_3 가 되도록 $Al(NO_3)_3$ 를 정량 첨가하여 $900^\circ C$ 에서 열분해시키고, 공용액상의 형성온도 ($1915 \pm 15^\circ C$, 76 mol% Al_2O_3) 보다 높은 $1960 - 2200^\circ C$ 에서 수소분위기를 유지하며 소결하였다. 이 때, Al_2O_3 는 UO_2 에 미량 용해된다. 순수한 UO_2 를 $2100^\circ C$ 에서 1.5 시간 소결하면 입자크기가 $45 \mu m$ 인 반면, Al_2O_3 를 첨가했을 때는 $1960^\circ C$ 에서 15 분 소결하면 입자크기는 $50 \mu m$, $2100^\circ C$ 에서 1 시간 소결하면 입자크기는 $100 \mu m$, $2200^\circ C$ 에서 3 시간 소결하면 $180 \mu m$ 로 입자가 성장하였다. Jentzen 등[15]은 Al-stearate 를 0.1 - 0.4 w/o 첨가하여 순수한 UO_2 만의 경우에 비하여 2 - 5 μm 정도 입자성장이 더 이루어진 UO_2 핵연료를 보고하였다. 그리고 藤原昇 등[16]과 龜井裝信 등[17]은 UO_2 와

Table 5.3 Thermal Phase Transition of Aluminum Hydroxide

온도 (°C)	상							
	큰입자 GB	작은입자 GB	큰입자 BA	작은입자 BA	BO	D	AH	BG
200	GB+BO	GB	BA+BO	BA	BO	D	AH	BG
300	BO+ χ	χ	η +BO	η	BO	D	AA	BG
400	BO+ χ	χ	η +BO	η	BO	D	AA	γ +BG
500	χ	χ	η	η	γ	α +D	AA	γ
600	χ	χ	η	η	γ	α	AA	γ
700	χ	χ	η	η	γ	α	AA	γ + δ
800	χ	χ	η + θ	η + θ	γ	α	γ	γ + δ
900	χ + κ	χ + κ	θ	η + θ	δ	α	γ	δ + γ + θ
1000	κ + θ	κ + θ	θ	θ	θ + δ	α	γ + θ	δ + θ
1100	θ + κ + α	κ + θ	θ	θ	θ + α	α	θ + α	θ
1200	α + θ	κ + θ + α	α + θ	θ + α	α + θ	α	α	α + θ
1300	α	α	α	α	α	α	α	α

GB : gibbsite, BA : bayerite, BO : boehmite, D : diaspore,
 AH : 비정질 Al 수화물, BG : boehmite gel, AA : 비정질 Al₂O₃

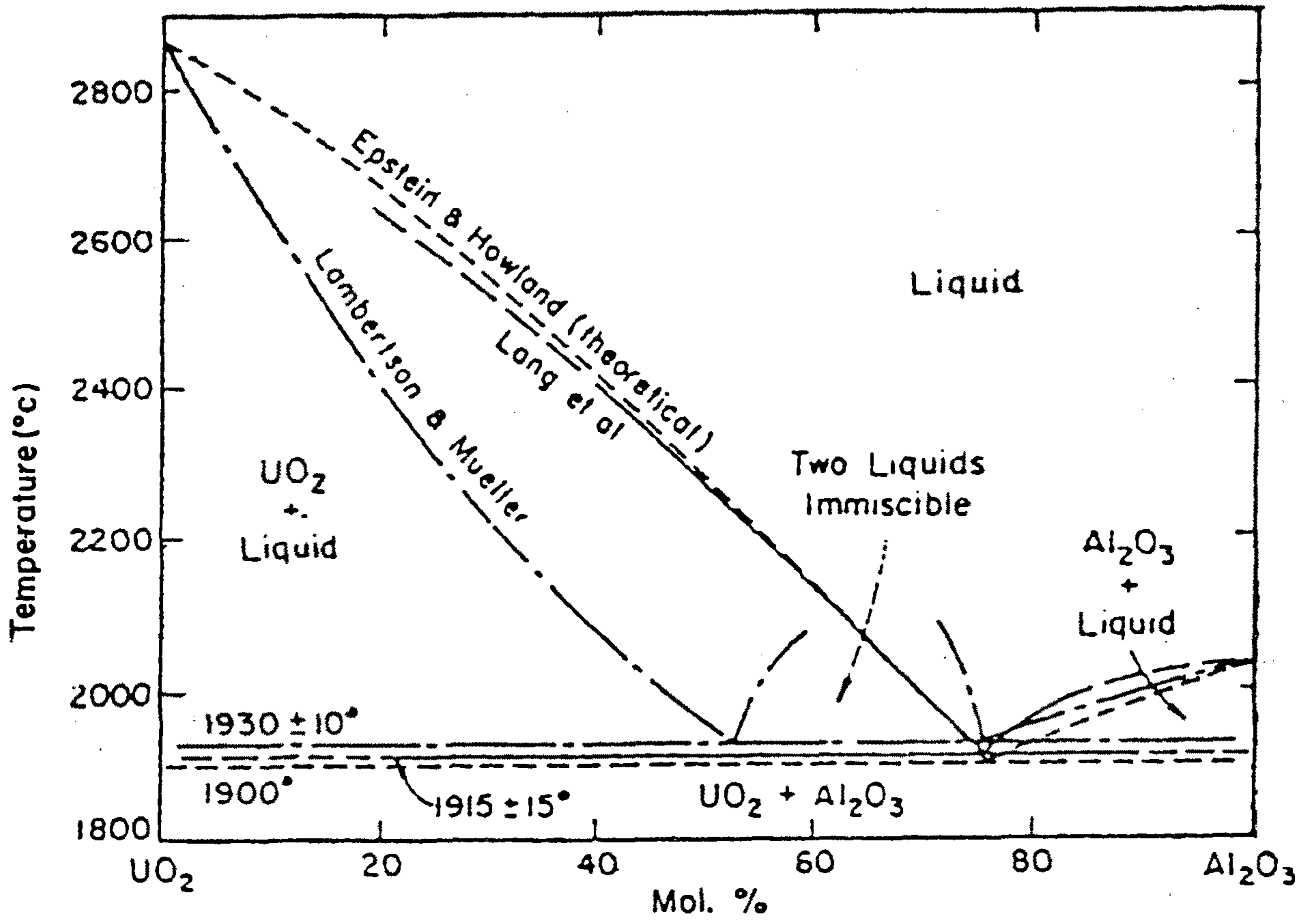


Fig. 5. 1. Phase Diagram of UO_2 - Al_2O_3 .

Gd₂O₃-UO₂에 Al 화합물을 Al 양을 기준으로 0.001-0.07 w/o 만큼 첨가하여 입자성장을 관찰하였다. Al 화합물로는 Al₂O₃, Al(OH)₃, Al-oleate, Al-palmitate 및 Al-stearate를 선택 하였으며, 1700 - 1800 °C에서 수소분위기를 유지하며 소결하였다. 소결체의 소결밀도는 이론값의 95 - 96 %정도 이었으며, 입자크기는 순수한 UO₂ 만의 경우에 비하여 4 배 정도 큰 35-40 μm 정도이었다.

입자성장과 함께 creep 특성이 향상된 UO₂ 핵연료를 제조하고자 하는 시도는 Lay 등[18 , 19]에 의하여 보고되었다. 그들은 Al 화합물로서 비정질 aluminosilicate나 magnesium aluminosilicate를 UO₂에 0.1 - 1.0 w/o 첨가하여 1540 - 1800 °C에서 wet H₂ 혹은 CO/CO₂ 분위기를 유지하며 소결하였다. 소결체의 입자크기는 20 μm 이상으로 성장하였으며, 첨가된 유리상이 UO₂ 입자를 둘러싸므로 향상된 creep 특성을 얻을 수 있었다. 한편, Rigby 등[31]은 U 이온이 원자가에 따라 이온반경이 다르다는 사실을 근거로 UO₂의 화학양론적 (stoichiometry) 양을 조절하여 Al 이온이 UO₂ 입자 내에 고르게 분산되어 핵분열 기체 생성물의 방출을 억제할 수 있는 소결체를 제조하고자 하였다. Al 이온의 공급원으로는 Al₂O₃를 선택하였으며, 0.15 - 3.3 w/o를 첨가하였다. 소결은 1400 - 1600 °C 에서 산화분위기로 하고, 계속하여 1200 - 1400 °C 에서 수소분위기로 환원시켰다.

이외에도 KWU/RBU에서는 Al₂O₃, Al(OH)₃ 및 Al-distearate 등을 200 ppm (Al/U 기준) 정도 첨가하여 1% 미만의 개기공율을 지닌 UO₃ 소결체를 제조하였으며, 당 연구소의 장 인순 등[21]은 Al 화합물의 균질한 혼합을 위하여 UO₂ 분말을 제조하는 AUC 공정이 진행되는 도중에 Al(NO₃)₃ · 9H₂O

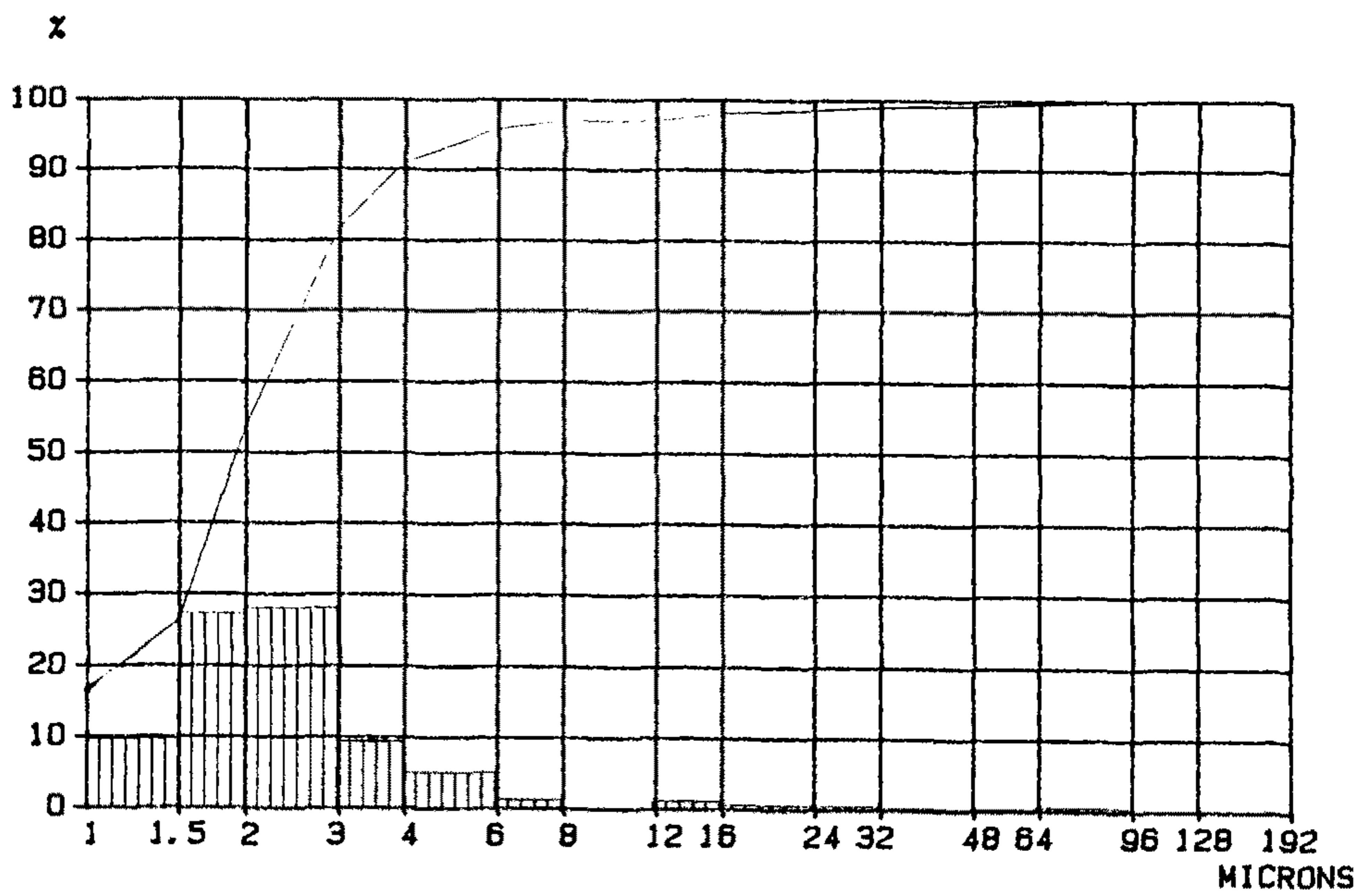
를 Al 화합물로 습식 혼합하여 적절한 혼합조건을 찾고자 하였다.

3. 실험 방법

가. 분말의 준비 및 소결

본 연구에서 사용한 UO_2 분말은 독일 RBU의 AUC 분말이었으며, UO_2 소결체의 개기공율을 조절하기 위하여 첨가할 Al 화합물은 Al_2O_3 , $Al(OH)_3$, A100H 및 Al-distearate (ADS)를 선택하였다. 각 Al 화합물의 분말특성은 다음과 같다. $Al(OH)_3$ 분말은 시약급 분말로서 입자크기 분포는 그림 5.2 (a)와 같으며, 평균 입자크기는 $1.9 \mu m$ 이었고, BET 법에 의한 비표면적은 $7.52 m^2/g$ 이었다. Al_2O_3 분말은 소결용 분말로서 입자크기 분포는 그림 5.2 (b)와 같으며, 평균 입자크기는 $1.2 \mu m$ 이었고, BET 법에 의한 비표면적은 $10.77 m^2/g$ 이었다. 그런데 Al_2O_3 분말은 그림 5.2(b)에서 볼 수 있는 바와 같이 $90 \mu m$ 이상의 agglomerate된 입자가 존재한다고 생각되며, 이를 고려하면 실제의 평균 입자크기는 $1.2 \mu m$ 보다 약간 작으리라 판단된다. A100H 분말은 졸-겔법에 의하여 제조된 분말이며, 입자가 매우 미세하여 agglomerate된 입자가 많아서 입자크기 분포를 측정하기가 어려웠으며, BET 법에 의한 비표면적은 $348.23 m^2/g$ 으로 매우 미세하다고 생각된다. ADS 분말은 시약급 분말이었으며, 분말을 분산시킬 적당한 용매를 선정하기 어렵고, 낮은 온도에서 소각되므로 입자크기 분포 및 비표면적의 측정이 곤란하였다.

(a)



(b)

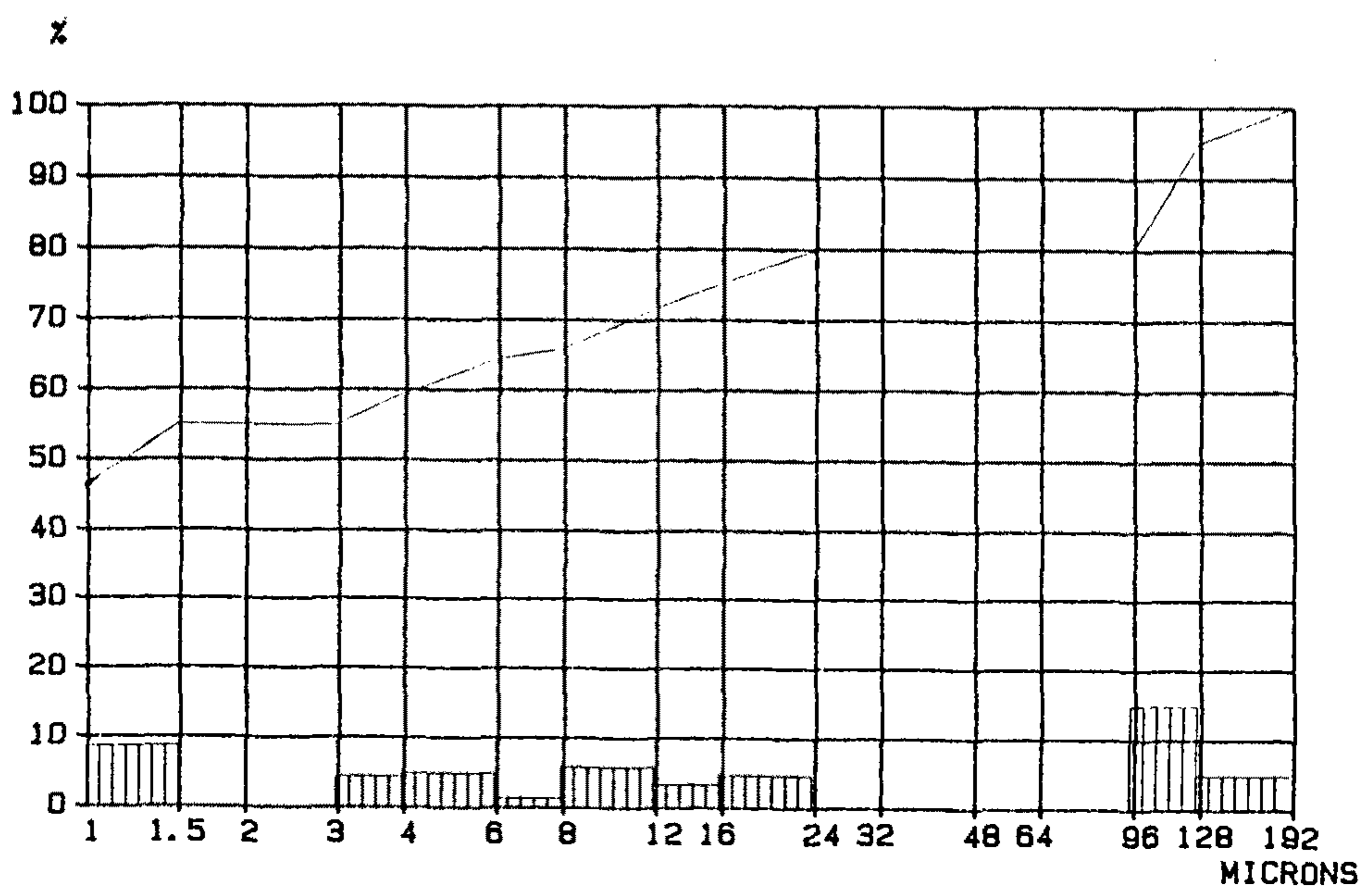


Fig. 5. 2. Particle size distributions of (a) Al(OH)3 and (b) Al2O3.

UO₂ 분말과 각 Al-화합물은 독일의 연구결과를 토대로 Al/U를 기준으로 Al이 200 ppm이 되도록 정량하여 한가지 조성을 준비하였고, 소결특성의 분석을 위한 시편은 Al의 첨가량이 증가한 (Al₂O₃ ; 0.606 w/o, Al(OH)₃ ; 0.4 w/o, AlOOH ; 0.515 w/o, ADS ; 0.1 w/o) 또 다른 조성을 갖는 분말을 준비하였다. 편의상 본연구에서는 첨가된 Al 화합물의 종류 및 양에 따라 그 구분을 아래와 같이 표기하고자 한다.

	Al ₂ O ₃ 첨가	AlOOH 첨가	Al(OH) ₃ 첨가	ADS 첨가
200 ppm	A01	B01	GB1	AS1
200 ppm 이상 (첨가량)	A02 (0.606w/o)	B02 (0.515w/o)	GB2 (0.4 w/o)	AS2 (0.1 w/o)

※ PU : pure UO₂

이렇게 준비된 분말은 turbular mixer를 이용하여 48 시간 동안 혼합하였다. 혼합은 처음부터 정량으로 칭량된 분말을 한번에 모두 섞는 방법과 1:1 로 Al 화합물과 UO₂ 분말을 섞고 계속하여 UO₂ 양을 증가시키며 조성을 맞추어 섞는 방법의 두 가지 경우를 수행하였다. 두 방법에 대한 혼합성을 비교하기 위하여 ADS를 첨가한 분말들의 Al 양을 정량분석한 결과(습식화학법)에 의하면 Al 양은 각각 216, 224 ppm으로 큰 차이가 없었으며, 본 연구에서는 후자의 방법으로 분말을 혼합하여 준비하였다.

혼합된 분말은 가해진 압력에 따른 성형밀도의 변화를 살펴보기 위하여 800-2000 psi 범위의 압력을 가하여 성형하였고, 다른 변수의 영향을 관찰하고자 할 때는 적절한 압력으로 1200 psi를 성형압으로 고정하여 성형체를 제조하였다. 이 때, 성형밀도는 성형체의 무게 및 치수를 측정하여 구하였다.

성형체는 1710 °C에서 0 - 10 시간 동안 수소분위기에서 소결하였다. 소결하는 동안 500 °C에서 30 분 동안 유지시켜 Al 화합물의 부착수, 결정수 및 stearate 기를 분해시키고 1200 °C 까지 500 °C/h 의 승온속도로 온도를 올렸다. 이어서 1200 °C에서 1 시간 동안 유지시켜 O/U 비를 조절하고 1710 °C 까지 300 °C/h의 승온속도로 온도를 올려 소결시간을 변화시키며 소결하였다. 소결이 끝난 시편은 1000 °C 까지 300 °C/h로 냉각속도를 조절한 뒤 로냉하였다.

나. TG/DTA 및 Dilatometer를 이용한 열간특성 조사

Al 화합물의 열간 특성은 열중량분석 (Thermogravimetry Analysis : TGA) 및 열시차분석 (Differential Thermal Analysis : DTA)을 이용하여 살펴보았다. 표준시료는 Al₂O₃ 분말을 사용하였으며, 각 Al 화합물 (Al(OH)₃, AlOOH, ADS)을 150 - 200 mg 씩 Al₂O₃ 도가니 속에 넣고 10 °C/분의 승온속도로 온도를 올리며 중량 및 열량의 변화를 분석하였다.

한편, 앞 목의 소결을 위한 성형체의 준비에서 언급된 방법과 같은 방법으로 준비된 성형체의 소결과정은 dilatometer를 이용하여 관찰하였다.

Al₂O₃로 된 sample support 위에 성형체를 올려 놓고 수소분위기 하에서 10 °C/분의 승온속도로 온도를 올리며 시편의 길이변화를 측정하였다. 측정된 길이의 변화로부터 sample support의 길이 변화를 보정하고, 수축율 (= $\Delta l/l_0$; Δl : 길이의 변화, l_0 : 초기 성형체의 길이)과 단위시간당 길이변화율 ($d(\Delta l)/dT$)을 산출하여 소결정도 및 속도의 변화를 살펴보았다.

다. 소결특성 조사

소결특성으로는 소결밀도, 개기공도 및 미세구조의 변화를 관찰하였다. 소결밀도와 개기공도는 물을 이용한 침적법(immersed method)에 의하여 건조무게 (D), 물속무게 (I), 젖은무게 (S)를 각각 측정하여 구하였다.

$$\text{소결밀도} = D / (S-I)$$

$$\text{개기공도} = (S-D) / (S-I)$$

미세구조의 변화를 관찰하기 위한 시편은 원주모양의 소결시편을 윗면에 수직으로 절단하고, 400, 800, 1200 번 SiC 연마지 및 1.0, 0.3, 0.05 μm 알루미나 분말로 연마하여 준비하고, 광학현미경을 통하여 기공모양을 관찰하였다. 또한 이 시편을 HNO₃ : 증류수가 1:1 로 혼합된 용액을 60 °C로 가열하며 1 분간 etching하여 입자크기 및 모양을 관찰하였다. 한편, 시편 내의 Al의 분포는 주사전자현미경 (scanning electron microscope) 과 WDS(wavelength dispersive spectroscopy)를 이용하여 관찰하였다.

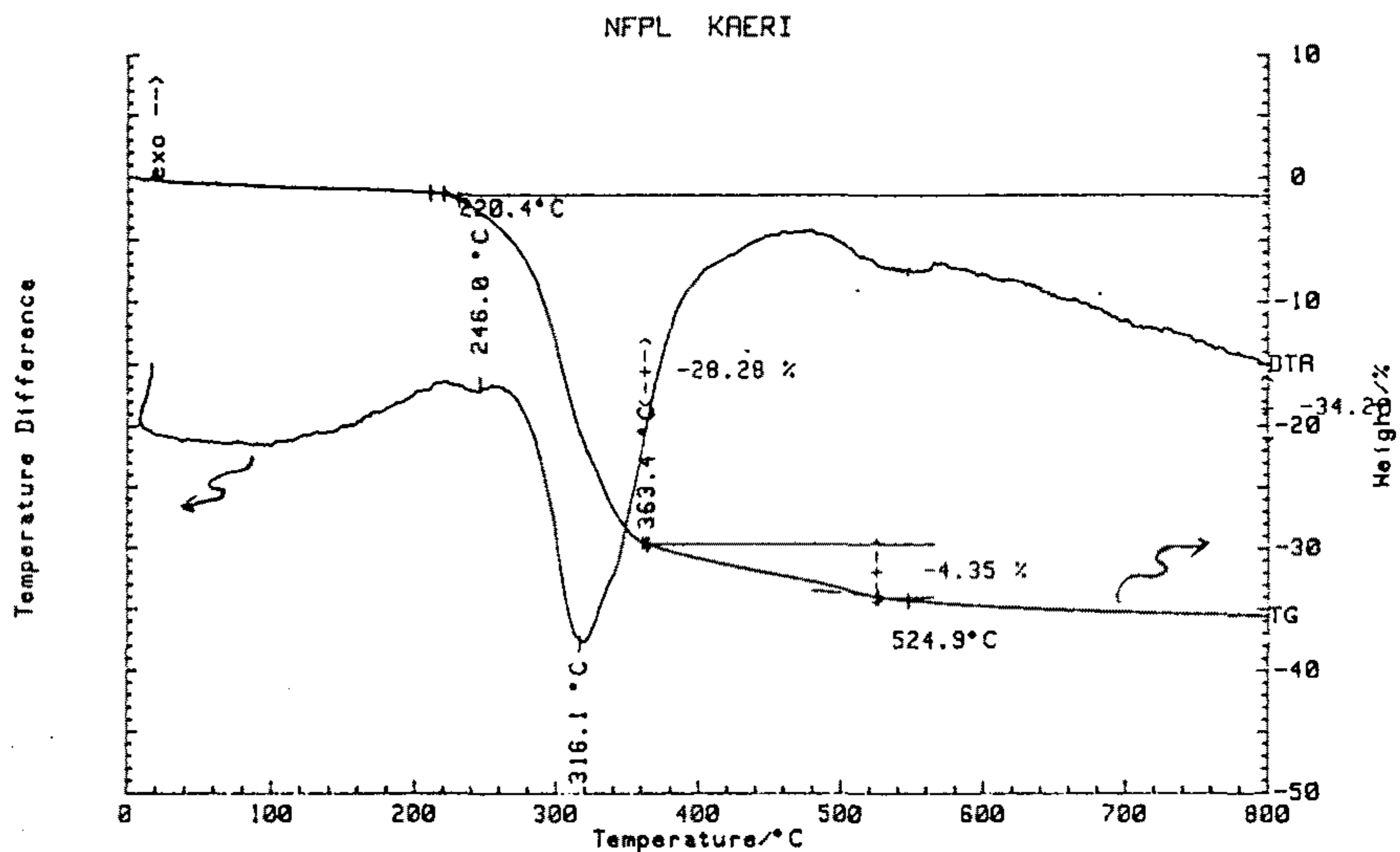
4. 결과 및 고찰

가. Al 화합물의 열간특성

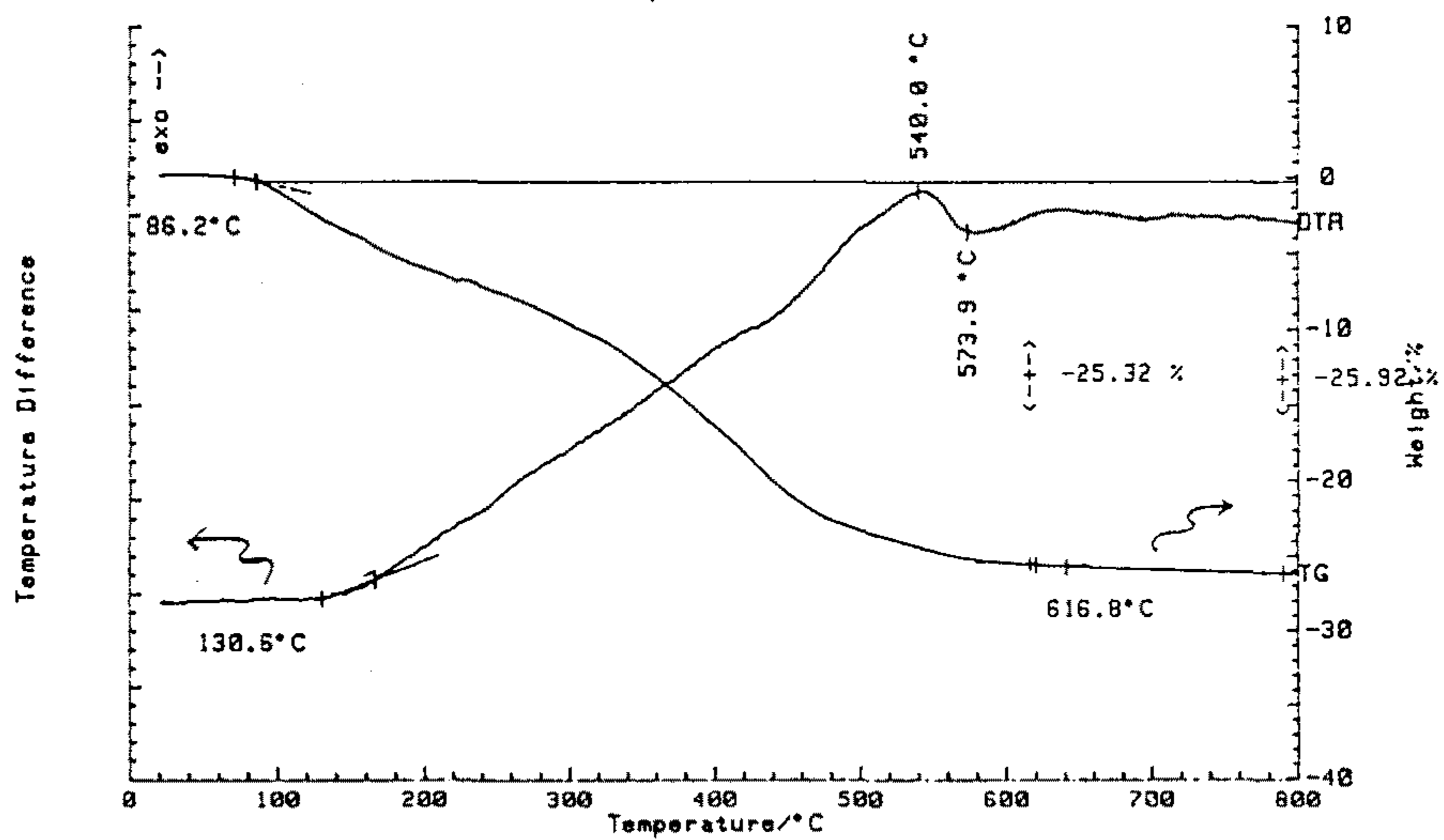
UO₂에 첨가하려는 Al 화합물들 (Al(OH)₃, AlOOH, ADS)의 열간특성을 관찰하고자 열중량분석(TGA)과 열시차분석(DTA)을 통하여 Al 화합물의 온도변화에 따른 중량과 열량의 변화를 살펴보았다. 그림 5.3 는 저온부에서의 중량과 열량의 변화이고, 그림 5.4 는 고온부에서의 중량과 열량의 변화이다. 각 그림의 (a)는 Al(OH)₃, (b)는 AlOOH, 그리고 (c)는 ADS에 대한 결과이다.

그림 5.3 (a)에서 보면, Al(OH)₃의 중량변화는 220 °C 부근에서 시작되어 520 °C 까지 32.6 % 정도의 감손을 나타내고, 700 °C 까지 34.2 %의 감손이 발생한다. 이는 삼수화물인 Al(OH)₃가 탈수되어 Al₂O₃로 변할 때 발생하는 이론적인 감손량인 34.6 %와 유사한 양으로 Al(OH)₃가 대부분 Al₂O₃로 되었음을 알 수 있다. 그러나 감손량의 변화가 360 °C 부근까지는 28.28 %로 매우 급속히 발생하였고, 그 후로는 4 - 6 % 정도로 감손정도가 줄어드는 경향을 나타내고 있다. 이는 佐藤太一 [13]이 Al(OH)₃에 대하여 보고한 결과와 같이, 초기의 탈수과정에서 Al₂O₃와 boehmite가 동시에 형성되고, 일부 형성된 boehmite는 360 °C 이후에서 계속 탈수되어 Al₂O₃로 모두 변하게 되기 때문이라 생각된다. 따라서 열량변화곡선에 나타난 246°C 와 316°C 의 흡열 peak는 Al(OH)₃가 Al₂O₃로 탈수되는 반응과 관련된 peak이라고 판단된다. 앞선 보고에 의하면 [12 , 13], 이 때 형성된 Al₂O₃는 α 상이라 추정되며, 온도가 계속 증가함에 따라 상전이가 발생하게 된다. 일수화물인 AlOOH의 분석결과에서

(a)



(b)



(c)

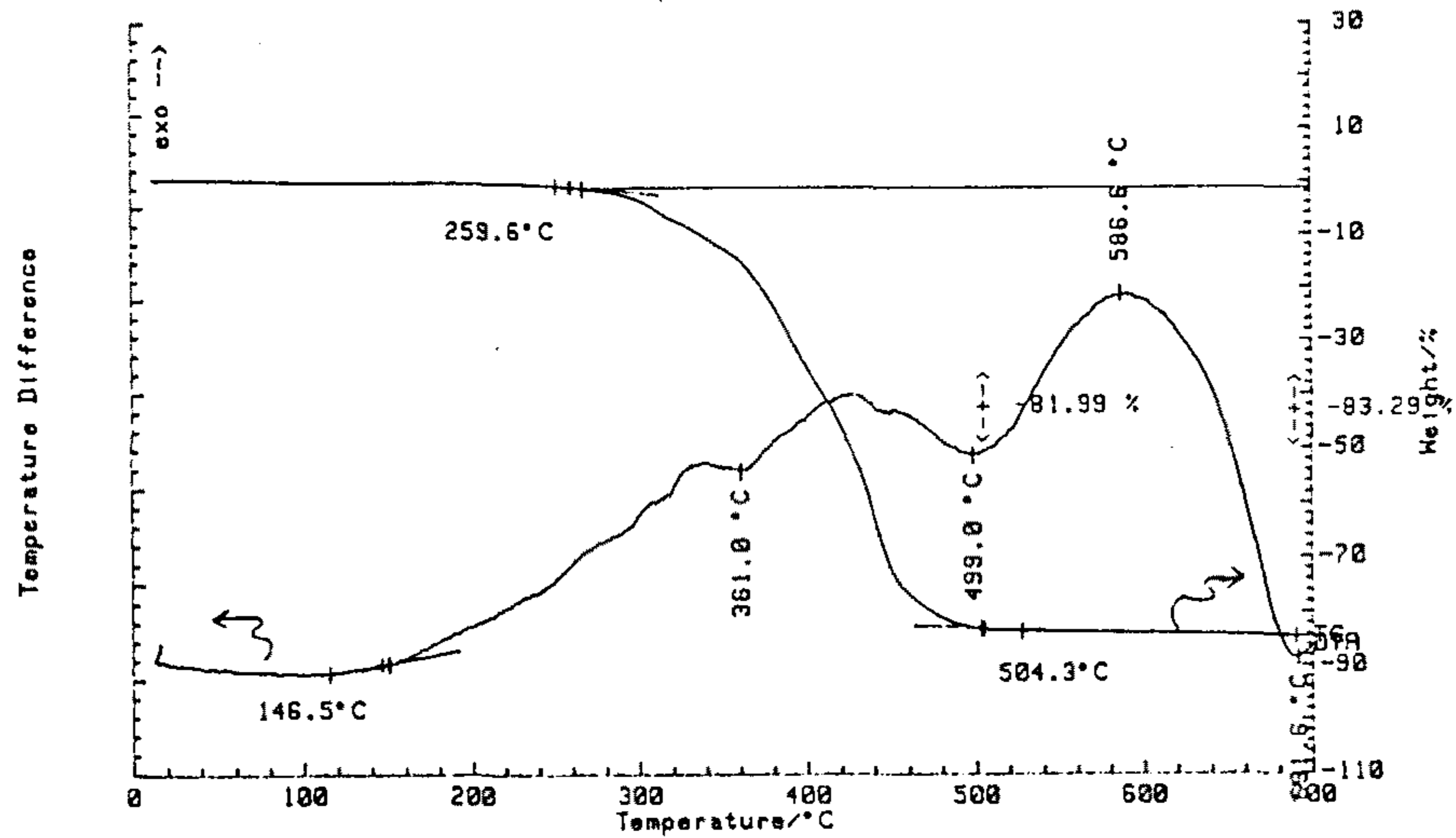


Fig. 5. 3. DT/TGA curves of (a) $\text{Al}(\text{OH})_3$, (b) AlOOH and (c) ADS at low temperature region.

보면 앞의 $Al(OH)_3$ 경우 보다는 낮은 온도인 $90\text{ }^\circ\text{C}$ 부근에서 중량감손이 시작되어 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 부근 까지 25.3% 의 감손이 발생한다. 그런데 A100H가 탈수되어 Al_2O_3 로 변할 때 발생하는 이론적인 감손량은 15% 이므로 약 10% 가량 감손량이 더 많다. 이는 본 연구에 사용된 A100H가 sol-gel 법으로 준비된 분말이므로 분말준비 중에 일부 분말이 완전히 세척되지 않고 잔류되었다가 열분해되면서 감손량이 증가되었으리라 추정되며, 이는 열량변화곡선에서 $540\text{ }^\circ\text{C}$ 까지의 발열 peak와도 관련이 있으리라 믿어진다. 한편 A100H의 탈수는 $520\text{ }^\circ\text{C}$ 부근에서 발생하여 $\gamma\text{-}Al_2O_3$ 를 형성한다고 보고된 바와 같이 [12 , 13], $570\text{ }^\circ\text{C}$ 부근의 흡열 peak은 A100H의 탈수반응과 연관이 있다고 믿어진다.(본 연구의 결과가 앞선 연구결과 보다 온도가 높은 이유는 승온속도와 관련이 있다고 생각된다.) 이보다 높은 온도에서는 이렇게 형성된 Al_2O_3 에서 상전이가 발생하게 된다. 한편 ADS의 결과를 살펴 보면(그림 5.3 (c)), 중량의 감손은 $260\text{ }^\circ\text{C}$ 부근에서 시작되며, $700\text{ }^\circ\text{C}$ 까지 83.29% 가 감손된다. 이 때 발생하는 열량의 변화는 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 부근에서 시작되어 $590\text{ }^\circ\text{C}$ 부근 까지 계속 발열 peak이 관찰되며, 이 온도영역 중간($360\text{ }^\circ\text{C}$, $490\text{ }^\circ\text{C}$ 부근)에 약간의 흡열반응이 관찰되는 매우 복잡한 양상을 나타낸다. 중량의 감손이 시작되는 온도 보다 더 낮은 온도에서 열량의 변화가 발생된 이유는 ADS의 용융과 관련이 있으리라 생각되며, 또한 발열 및 흡열반응이 동시에 관찰되는 이유는 ADS의 (OH)-기와 $(C_{12}H_{35}O_2)$ -2기가 동시에 열분해되며 Al_2O_3 를 형성하면서 열량의 변화가 발생하기 때문이라 생각된다. 그런데 ADS가 Al_2O_3 로 변하면 이론적인 중량의 감손은 91.6% 이므로 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 까지 stearate기가 완전하게 떨어져 나가지 않은듯 하며, 반면 대부분은 Al_2O_3 를 형성하였다고

믿어진다. 700 °C에서 열처리한 ADS 분말을 X-선 회절분석한 결과에 의하면 이 때 형성된 Al_2O_3 는 χ 상과 θ 상이었다.

고온부에서의 중량 및 열량변화는 그림 5.4 에서와 같이, 저온부에서 보다는 단순한 것을 알 수 있다. 우선 중량의 변화가 거의 없음을 관찰할 수 있다. $Al(OH)_3$ 나 A100H는 1 % 미만으로 거의 없으며, ADS의 경우도 700 °C를 기준으로 850 °C 까지 1.34 %의 감소가 발생되나, 그 후에는 역시 1 % 미만으로 중량의 변화가 거의 없다. 열량의 변화는 $Al(OH)_3$ 경우에 매우 미세한 변화가 관찰되며 (그림 5.4 (a)), A100H의 경우는 1197 °C(그림 5.4 (b)), ADS의 경우는 844 °C(그림 5.4 (c))에서 각각 발열 peak이 뚜렷이 관찰된다. 앞선 보고에서 보면 Al_2O_3 의 각 상 간의 전이는 조건에 따라 peak이 불명확하게 관찰되는 경우도 많으며, 보통은 1200 °C 전후에서 $\alpha-Al_2O_3$ 가 안정한 상으로 존재한다. A100H의 1197 °C 발열 peak은 佐藤太一 등 [25]이 보고한 $\gamma \rightarrow \theta$ 상 간 및 $\theta \rightarrow \alpha$ 상 간의 전이와 관련이 있다고 생각되며, ADS의 844 °C peak은 중량의 감소 및 X-선 회절분석 결과로 부터 $\chi \rightarrow \delta(\theta)$ 상 간 전이, stearate기 혹은 이물질의 열분해 및 기형성된 일부 비정질 Al_2O_3 의 결정화[14]와 관련이 있으리라 생각된다.

나. Al 첨가 UO_2 pellet의 성형특성

UO_2 분말에 200 ppm의 Al 화합물을 첨가하여 성형압에 따른 성형밀도의 변화를 관찰하여 Al 첨가 UO_2 pellet의 성형특성을 살펴보았다. 이를 위하여 가한 성형압은 800 - 2000 psi 범위 이었으며, 그 결과를 그림

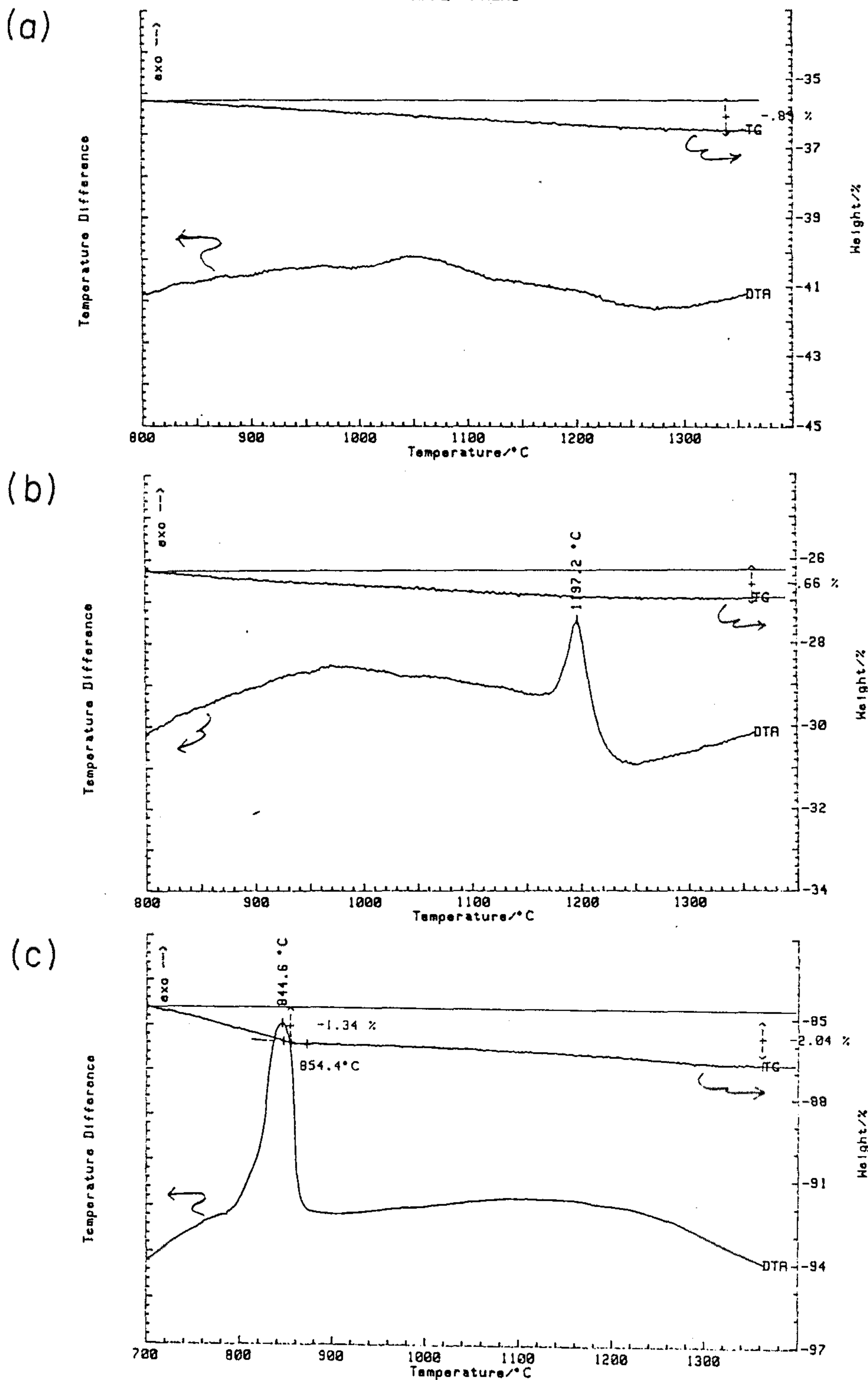


Fig. 5. 4. DT/TGA curves of (a) Al(OH)_3 , (b) AlOOH and (c) ADS at high temperature region.

5.5 에 나타내었다. 성형압이 증가함에 따라 성형밀도는 증가함을 알 수 있고, 성형압이 800 psi일 때는 A1 화합물의 첨가에 관계없이 성형밀도가 5 g/cm³ 이하 이었으며, 2000 psi일 때는 A1 화합물의 종류에 따라 성형밀도가 4.9 g/cm³ 부근 이었으나, 전체적으로 A1 화합물이 첨가되면 순수 UO₂ 보다 낮은 성형밀도를 나타낸다. 전 성형압 범위에서 성형밀도는 A1 화합물이 첨가됨에 따라 약간씩 감소되는 경향을 가지며, 이는 UO₂와 A1 화합물 간의 분말특성 차이 때문이라 생각된다. 이론밀도의 50 % 정도인 5.4 - 5.6 g/cm³의 성형밀도는 성형압을 1200 - 1400 psi의 압력으로 가하여 얻을 수 있었다. 성형밀도의 변화가 소결밀도의 변화에 미치는 영향을 관찰하고자 성형압에 따른 성형밀도의 변화를 관찰한 시편들을 1710 °C에서 수소분위기를 유지하며 3 시간 소결하여 소결밀도의 변화를 살펴보았으며, 그 결과를 그림 5.6 에 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이 성형밀도는 소결밀도에 영향을 주어 가해진 성형압에 따라 성형밀도가 증가되었고, 이에 따라 소결밀도도 증가되는 경향을 나타내었다. 그러나 성형밀도의 경우 보다는 소결밀도가 각 A1 화합물에 따라 차이가 많았으며, 특히 ADS의 경우에는 다른 화합물 보다 소결밀도가 낮았다. 이는 성형밀도와 소결밀도의 상관관계를 나타낸 그림 5.7 에서 살펴보면 더욱 쉽게 알 수 있다. 같은 성형밀도에서 소결밀도는 순수 UO₂ 혹은 ADS 이외의 A1 화합물을 첨가한 경우 보다 0.07 - 0.2 g/cm³ 정도 낮은 값을 갖는다. 이는 앞의 ADS에 대한 열분석 결과(그림 5.3)에서 언급하였듯이 약 83 %의 중량감손을 가져오는 stearate기의 열분해에 의한 영향이라고 판단된다.

UO₂에서 이론밀도의 95 %인 소결밀도 값은 10.4 g/cm³ 이다. 본 연구에서는 그림 5.7 에서와 같이 10.4 g/cm³의 소결밀도가 되려면

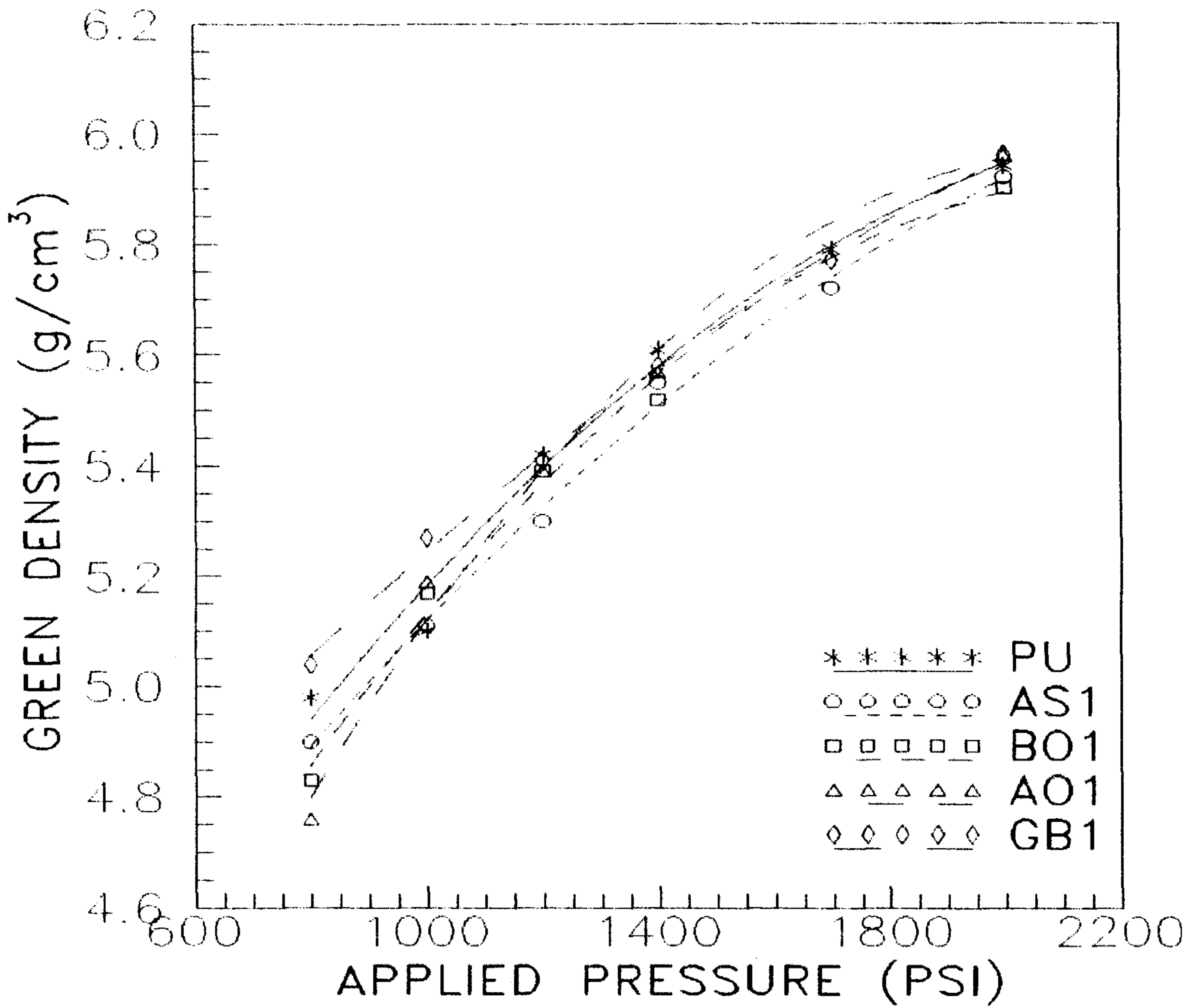


Fig. 5. 5. Effect of Al-doping on green density versus applied pressure.

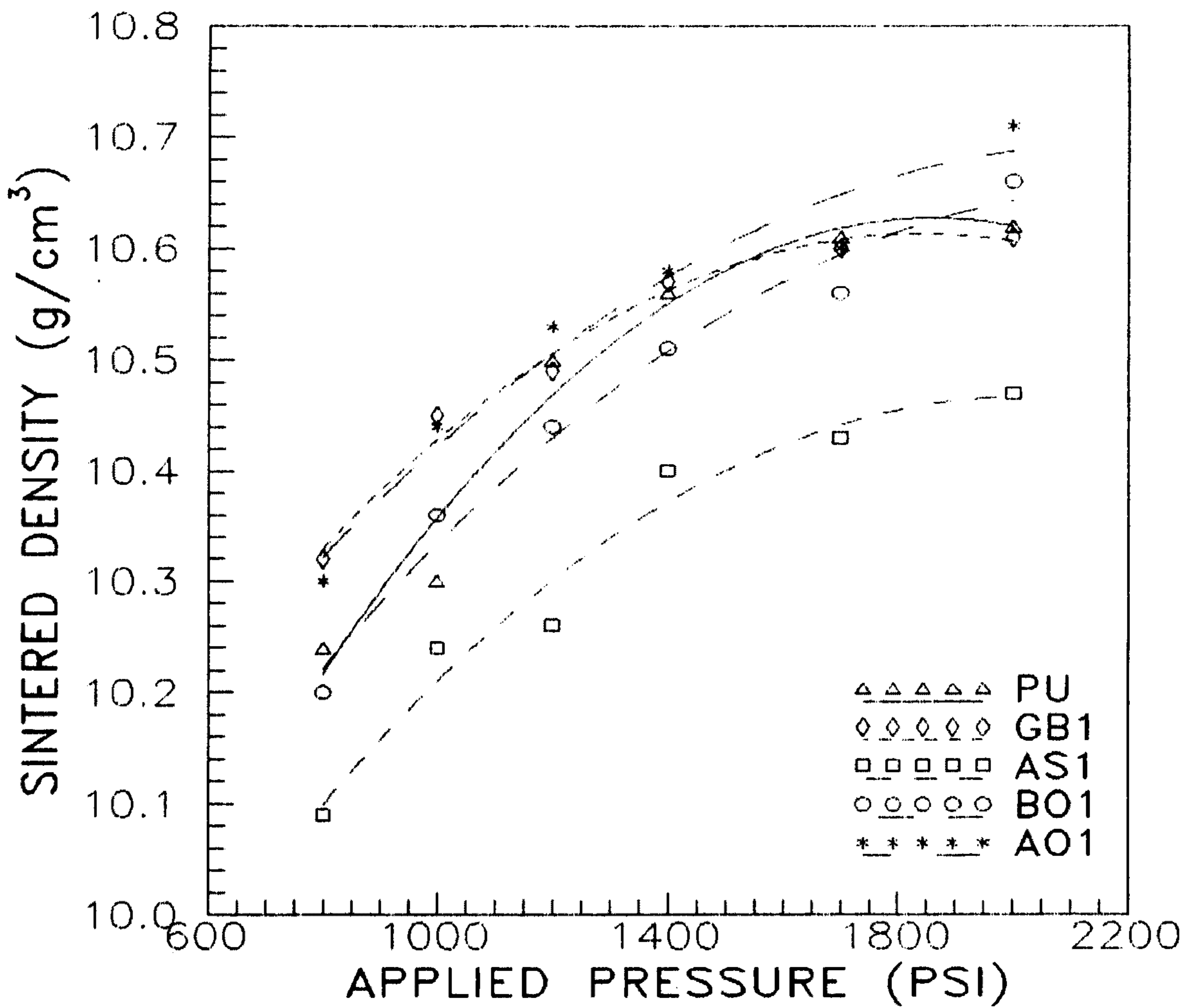


Fig. 5. 6. Effect of Al-doping on the sinterability versus applied pressure of UO₂ pellets sintered at 1710 °C for 3 h in H₂ atmosphere.

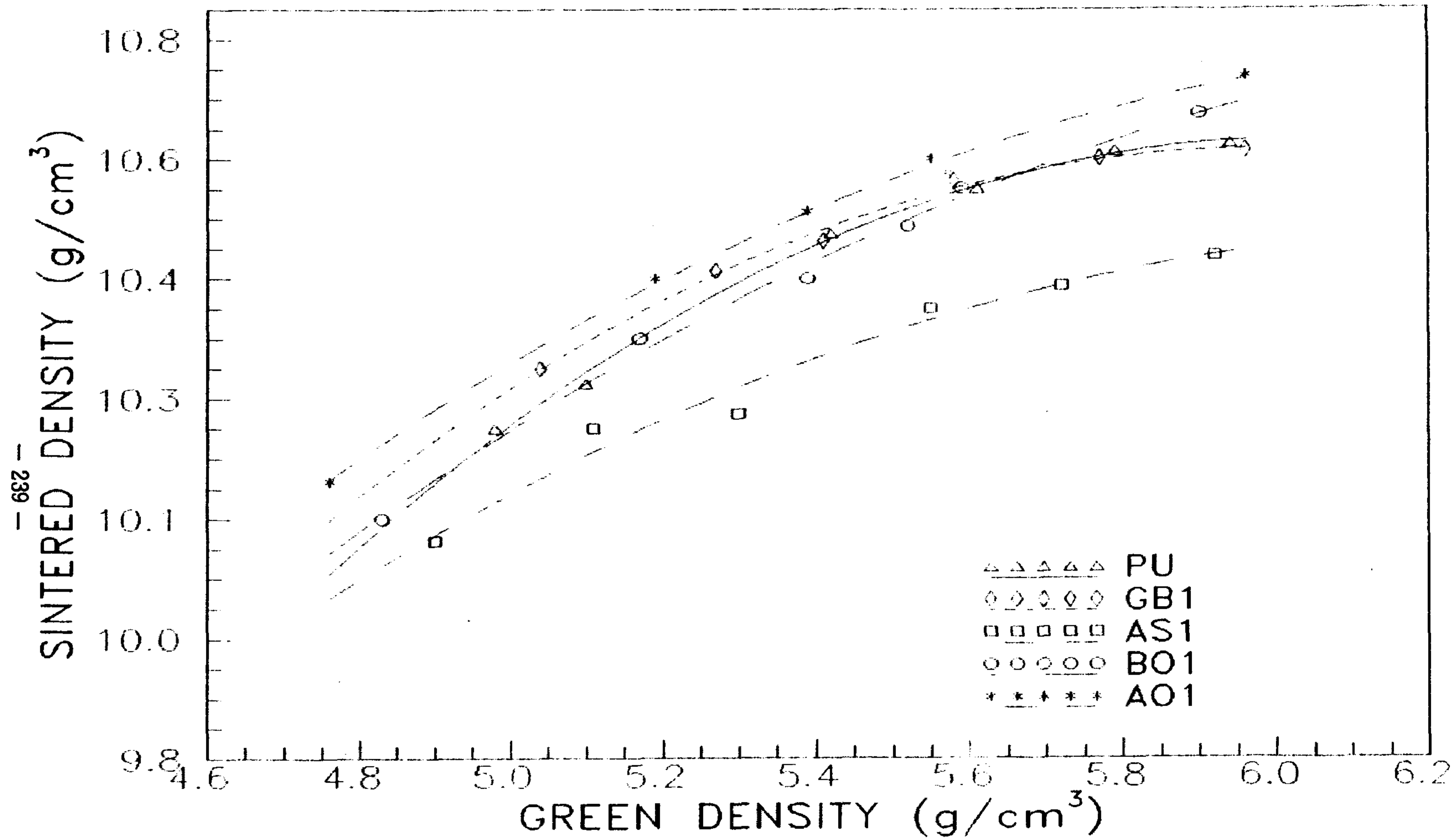


Fig. 5. 7. Sintering characteristic of pure UO₂ and 200 ppm Al-doped UO₂ pellets sintered at 1710 °C for 3 h in H₂ atmosphere.

성형밀도가 5.4 g/cm^3 부근이면 가능하였다. 이는 성형압이 1200 - 1400 psi (그림 5.5)로 가하였을 때 얻을 수 있는 성형밀도이며, 다음 항에서 고찰하고자 하는 소결특성을 다룬 시편들은 성형압을 1200 psi로 고정시키고자 한다.

다. Al 첨가 UO_2 pellet의 소결특성

소결특성은 dilatometer를 이용한 길이변화의 측정으로 수축율이 온도에 따라 변하는 경로와 단위시간당 길이변화율을 측정하여 소결속도를 살펴보고자 하며, 아울러 $1710.^\circ\text{C}$ 에서 소결시간에 따른 소결밀도의 변화를 관찰하고자 한다. 또한 소결밀도와 개기공도의 상관관계를 살펴보고 미세구조 관찰을 통하여 기공모양과 입자크기의 변화를 조사하고 아울러 WDS 분석을 통하여 미세구조 상에서 Al의 분포거동을 조사하고자 한다.

Al 화합물을 200 ppm (Al/U 기준)이나 혹은, Al 화합물의 종류에 따라 첨가량이 약간씩 다르지만, 그 이상 첨가하여 제조된 각각의 UO_2 시편들에 있어서 온도에 따른 수축율의 변화를 그림 5.8 과 그림 5.9 에 각각 나타내었다. Al 화합물 첨가량이 200 ppm인 경우(그림 5.8)에는 첨가된 Al 화합물의 종류에 관계없이 순수 UO_2 와 비슷한 경향으로 시편이 치밀화됨을 알 수 있다. 이러한 수축거동은 800°C 부근에서 시작되어 $1100 - 1400^\circ\text{C}$ 범위에서 급속하게 진행되며, 1500°C 이상에서는 완만하게 수축이 일어난다. 대부분의 경우에 1650°C 에 도달하면 약 20 % 정도의 수축이 발생하였다. 이는 그림 5.10에 나타낸 바와 같이 온도에 따른 수축율과 단위시간당 길이변화율 ($d(\Delta l)/dT$)를 살펴보면 더욱 뚜렷하게 알

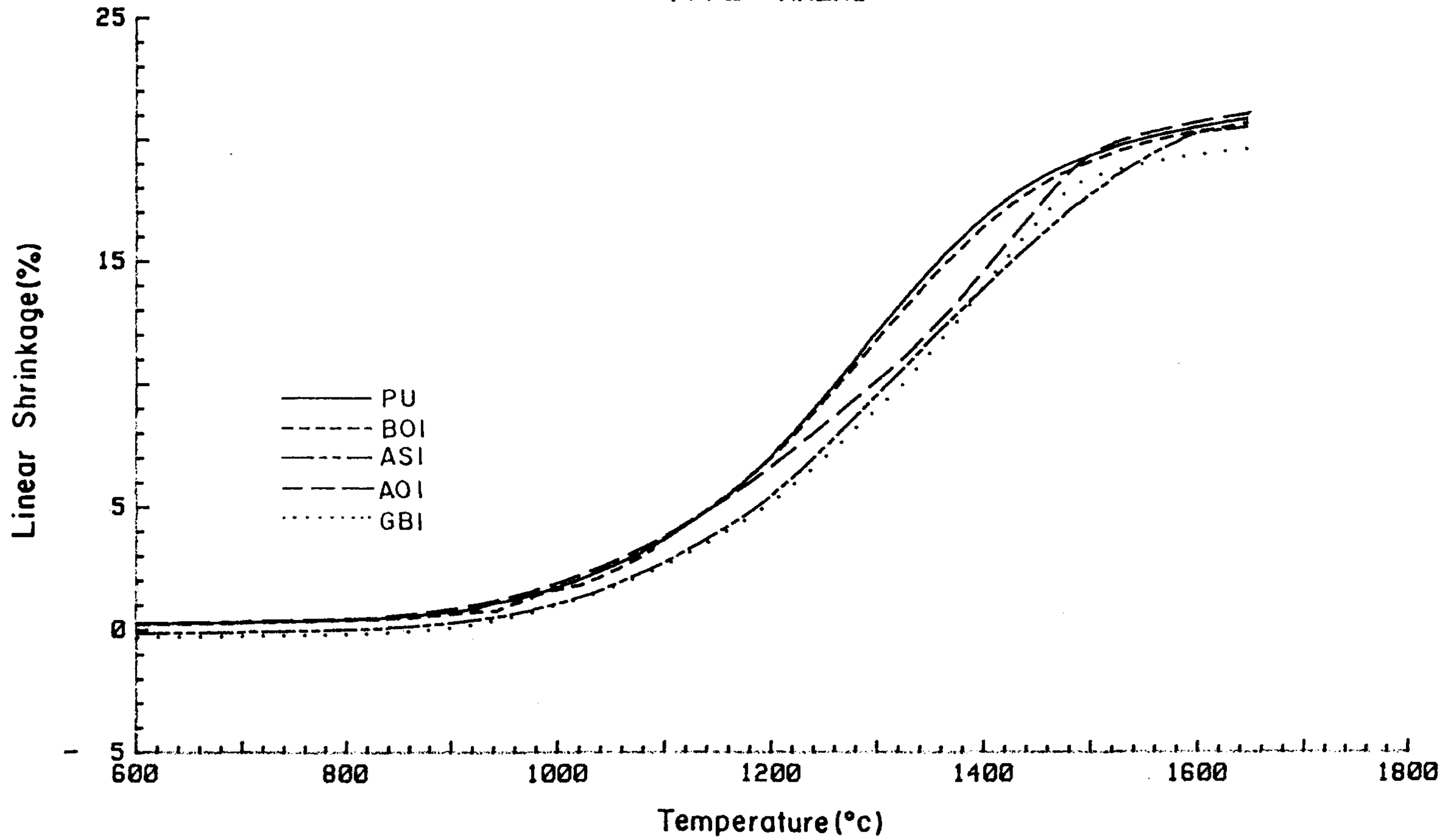


Fig.5. 8. Dilatometrically measured sintering densification of pure UO_2 and 200 ppm Al-doped UO_2 pellets. (heating rate : $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$)

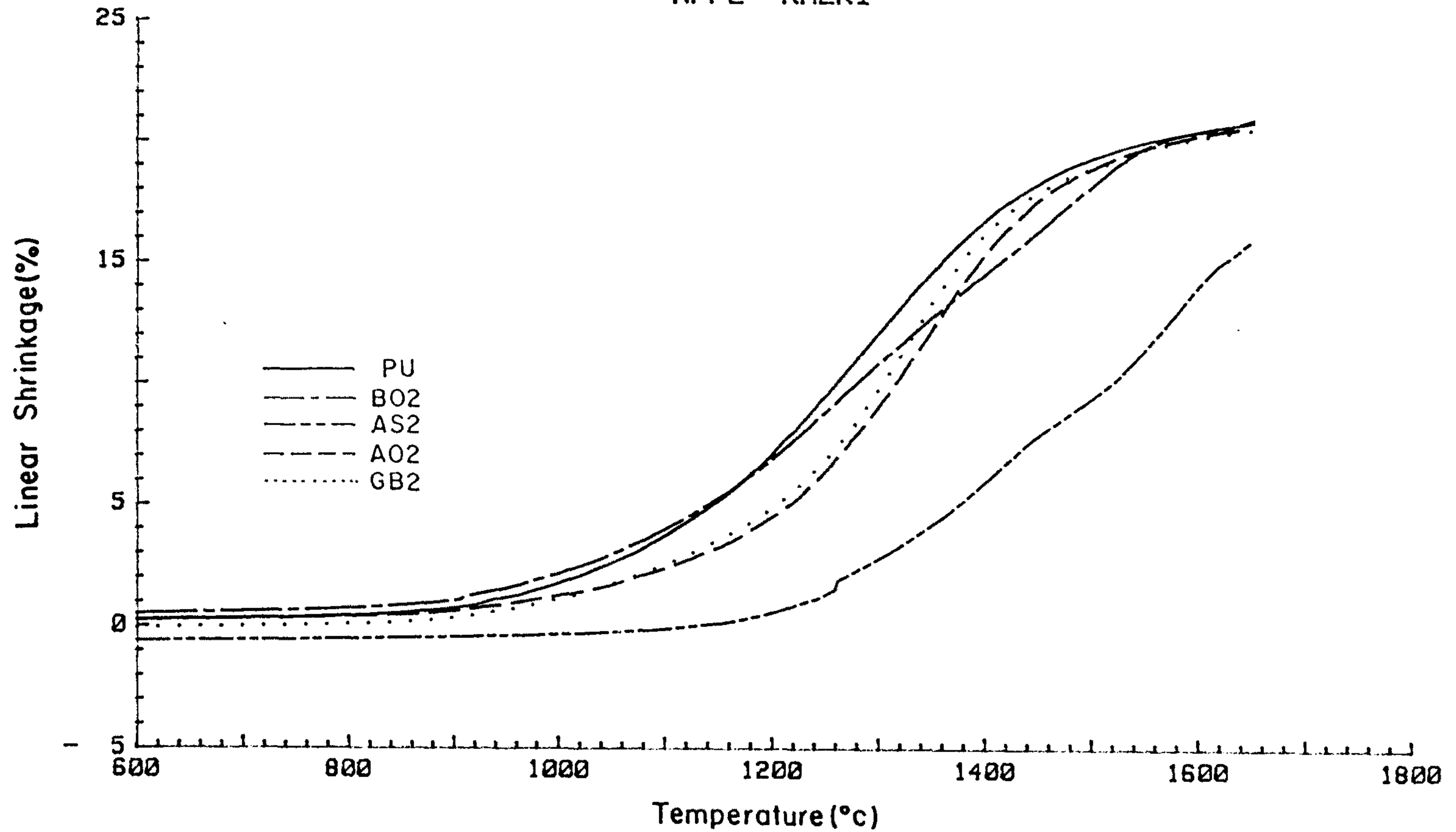


Fig. 5. 9. Dilatometrically measured sintering densifications of pure UO_2 and UO_2 pellets in which Al is doped more than 200 ppm. (heating rate : $10^\circ C/min$)

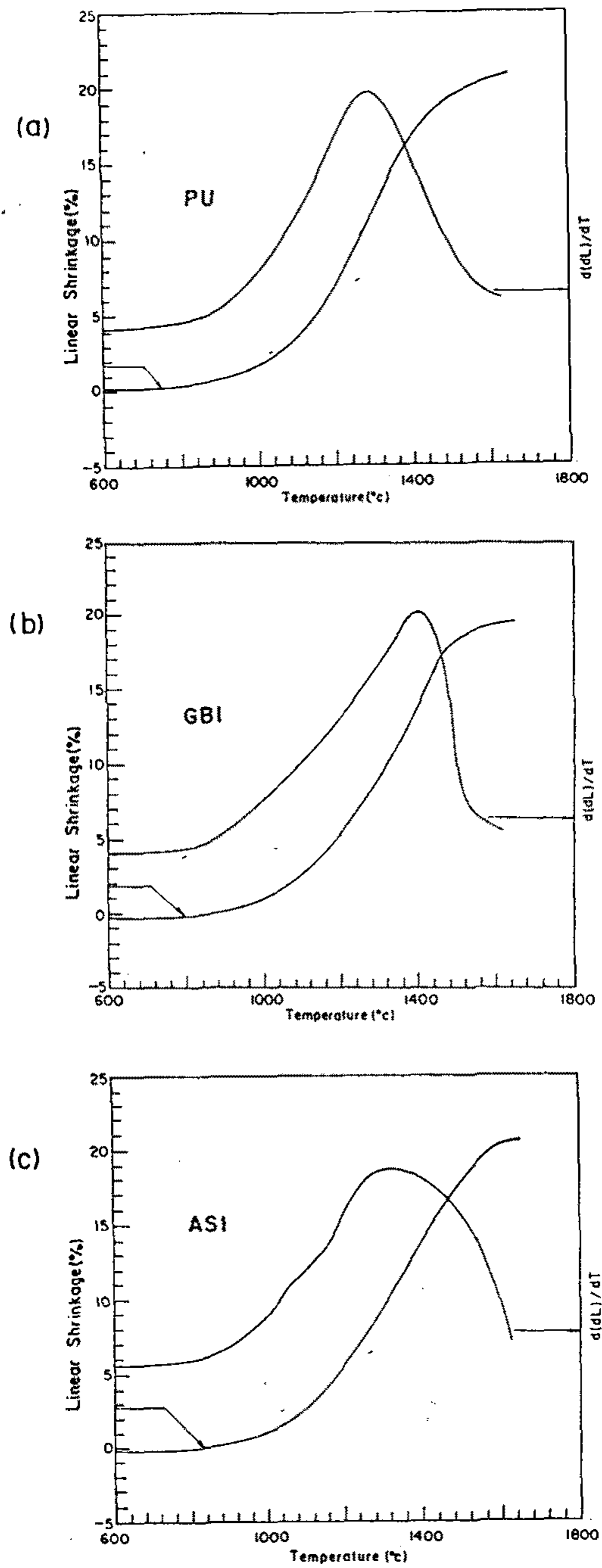


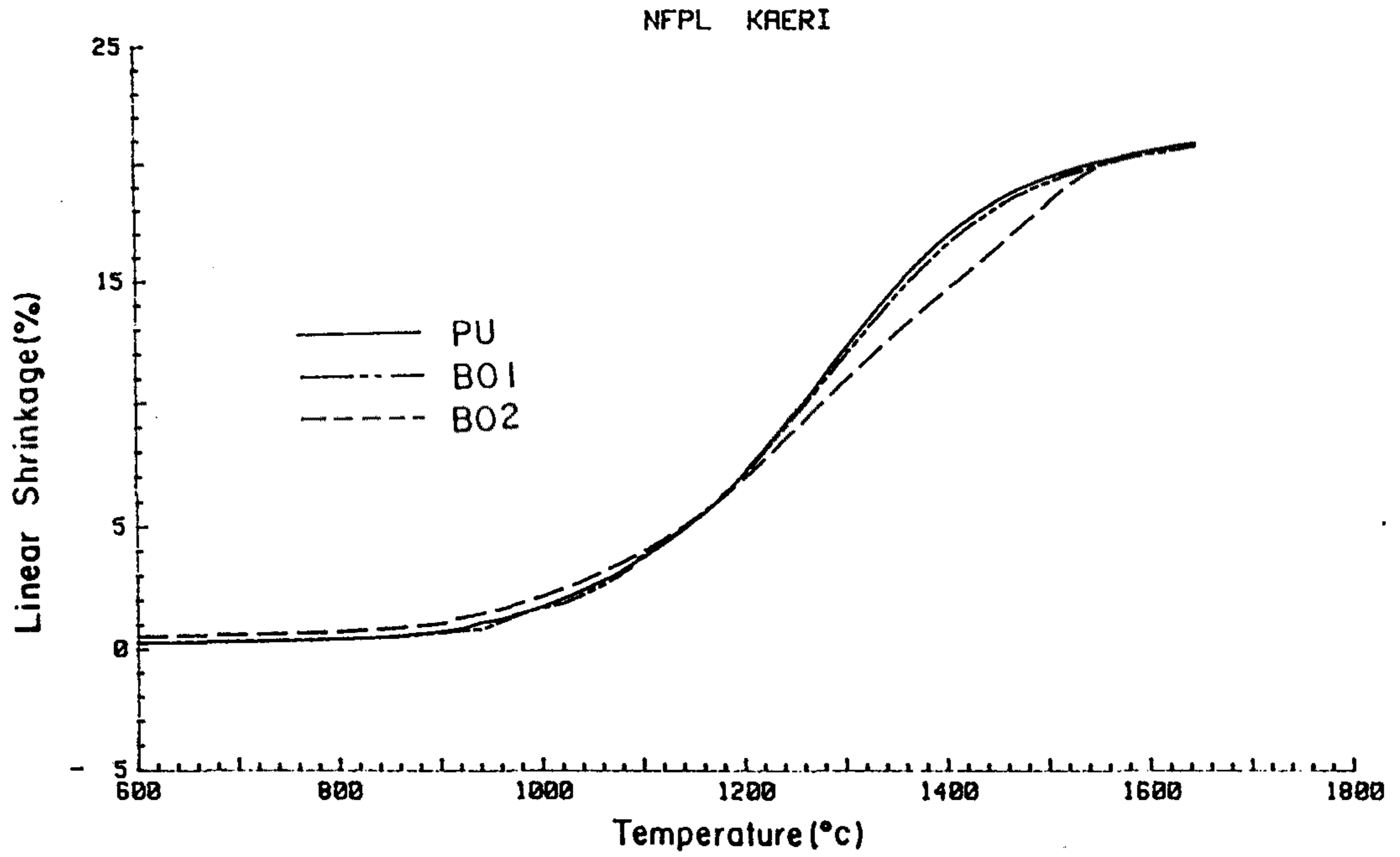
Fig.5.10. Sintering curve and sintering rate of (a) pure UO₂, (b) 200 ppm doped Al(OH)₃-UO₂ and (c) 200 ppm doped ADS-UO₂.

수 있다. 그림 5.20(a)는 순수 UO_2 의 경우로서 단위시간당 길이변화율, 즉 소결속도가 1270 °C 부근에서 가장 큰 값을 나타내며, 그림 5.20(b)는 $Al(OH)_3$ 를 200 ppm 첨가한 경우로서 1400 °C 부근에서 소결속도가 가장 큰 값을 나타내었고 그림 5.20(c)에서와 같이 200 ppm ADS를 첨가한 시편에서는 1320 °C 부근에서 소결속도가 가장 컸으나, 앞의 두 경우에 비해서 소결속도는 크지 않았다.

반면 200 ppm 보다 많은 Al 화합물을 첨가하면 ADS를 제외하고는, 앞의 200 ppm을 첨가한 경우와 비슷한, 약 20 % 정도의 수축이 발생하나 수축거동이 시작되는 온도가 약간씩 증가한다. 또한 $Al(OH)_3$ 나 Al_2O_3 경우 보다 소결초기에 더 많이 발생함을 관찰할 수 있으며, ADS를 첨가한 경우에는 다른 Al 화합물의 경우에 비하여 수축이 더 높은 온도에서 이루어지며 1650 °C에서 약 5 % 정도 수축율이 낮다. 한편 Al 화합물의 첨가량에 따른 수축율의 변화를 살펴보기 위하여 각 화합물 별로 온도에 따른 수축율의 변화를 대비하여 그림 5.21에 나타내었다. 첨가량이 적을수록 소결초기에 수축이 더 많이 발생함을 알 수 있다.

일정온도에서 소결시간에 따른 소결특성의 변화를 살펴보고자 1710 °C에서 수소분위기를 유지하며 Al 화합물이 첨가된 UO_2 pellet을 0 - 10 시간 동안 소결하였다. 0 시간 소결은 소결온도가 1710°C로 도달하자마자 바로 냉각을 시킨 소결방법을 말한다. 200 ppm의 Al 화합물을 첨가하여 소결시간에 따른 소결밀도의 변화를 그림 5.12에 나타내었다. 소결시간이 3 시간이 되면 소결밀도의 증가율은 줄어들며, ADS를 첨가한 경우를 제외하고는 소결밀도가 10.4 g/cm³ 이상이 된다. 3 시간 이상을 소결하면 순수한 UO_2 의 소결밀도가 Al 화합물을 첨가한

(a)



(b)

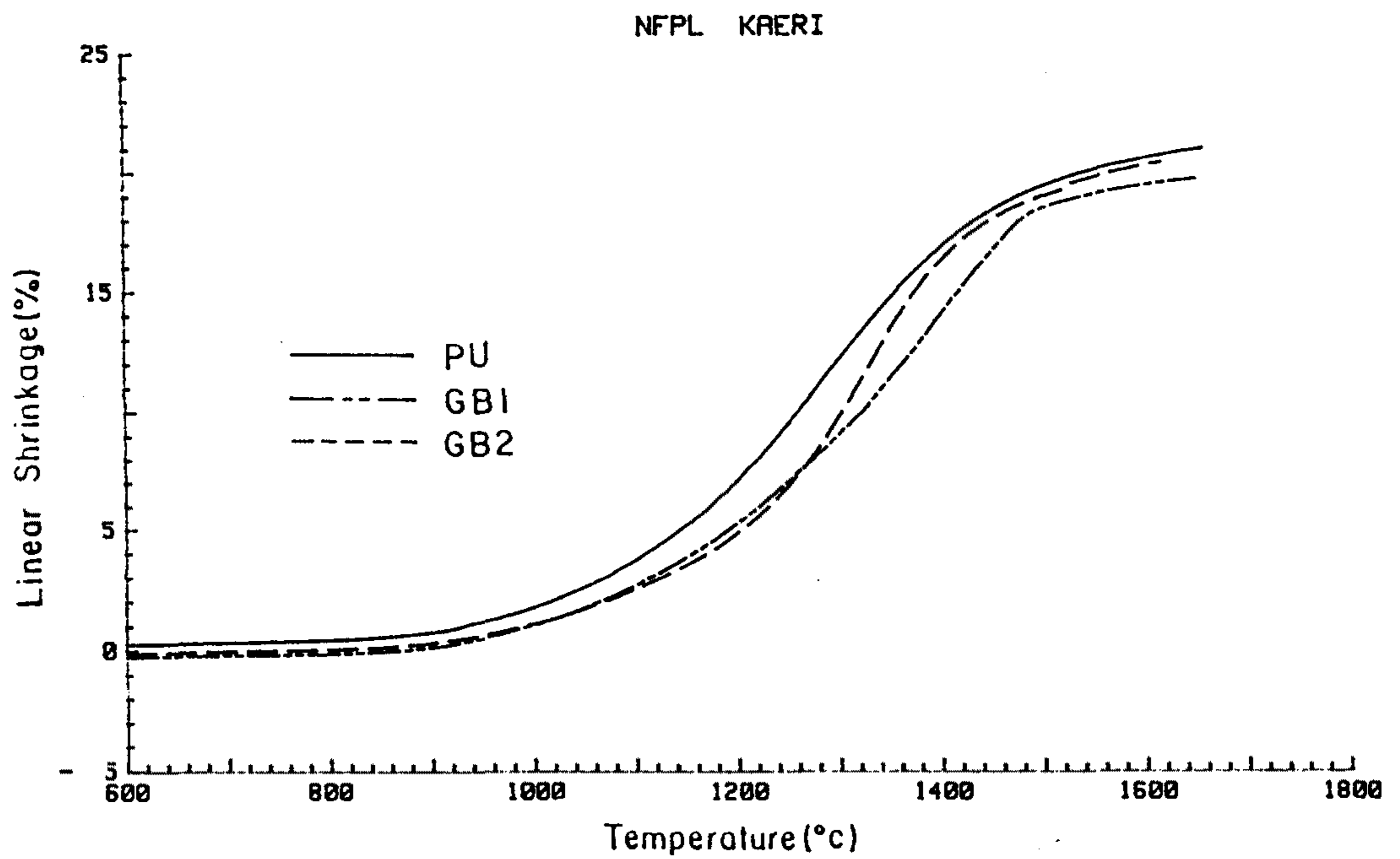
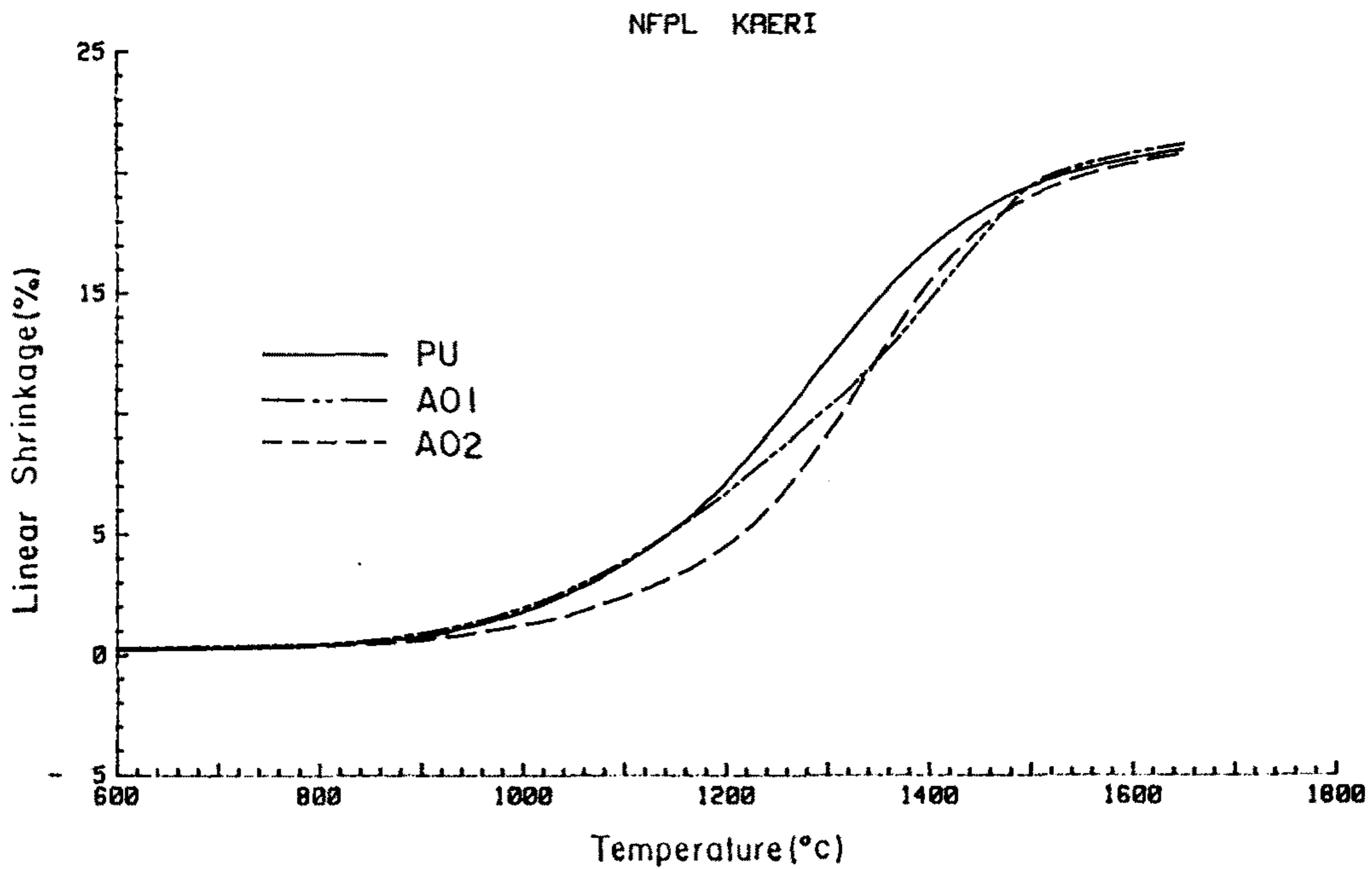


Fig. 5.11. Dilatometrically measured sintering densifications of (a) AlOOH-UO_2 , (b) $\text{Al(OH)}_3\text{-UO}_2$, (c) $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-UO}_2$ and (d) ADS-UO_2 .

(c)



(d)

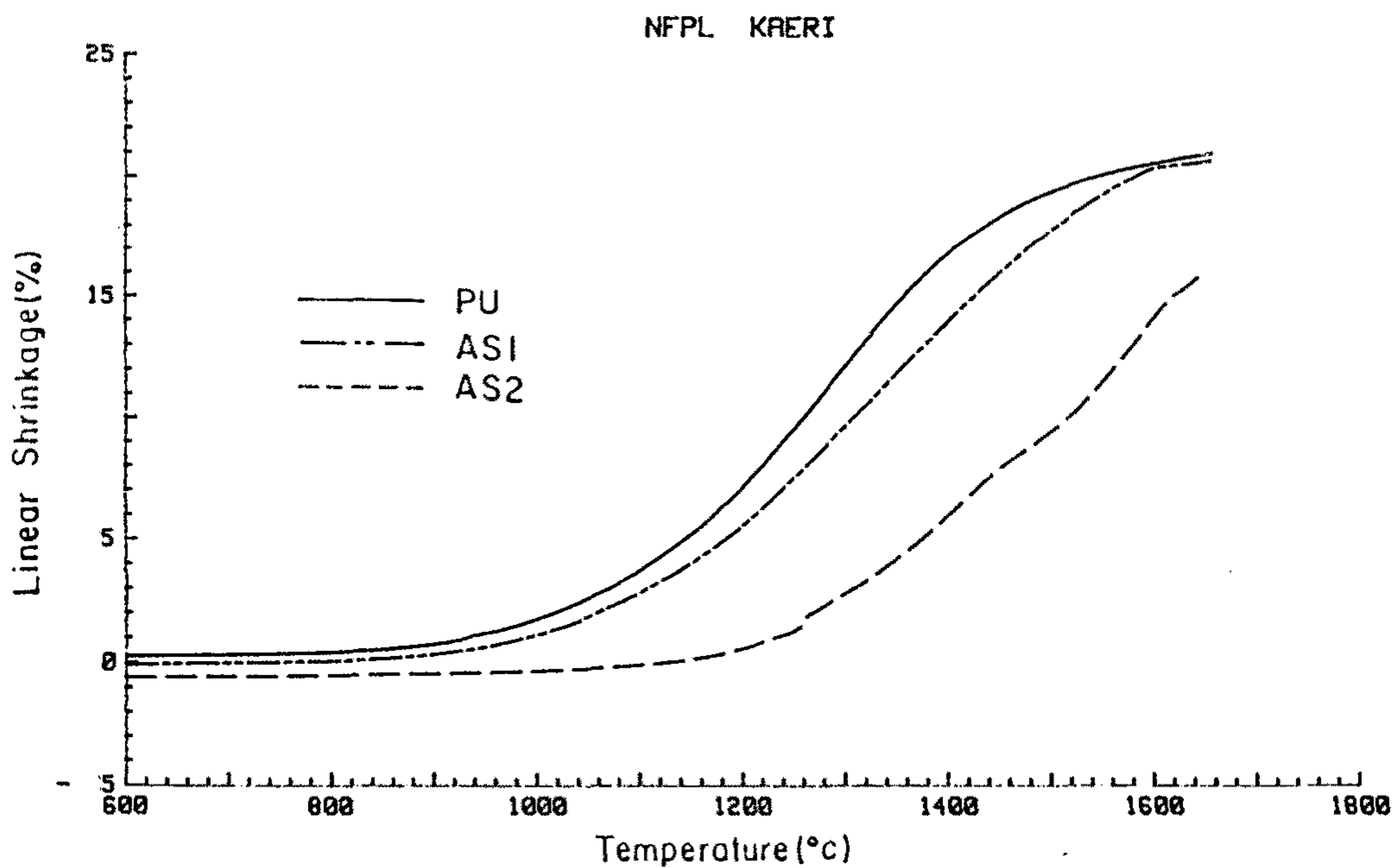


Fig.5.11. Continued.

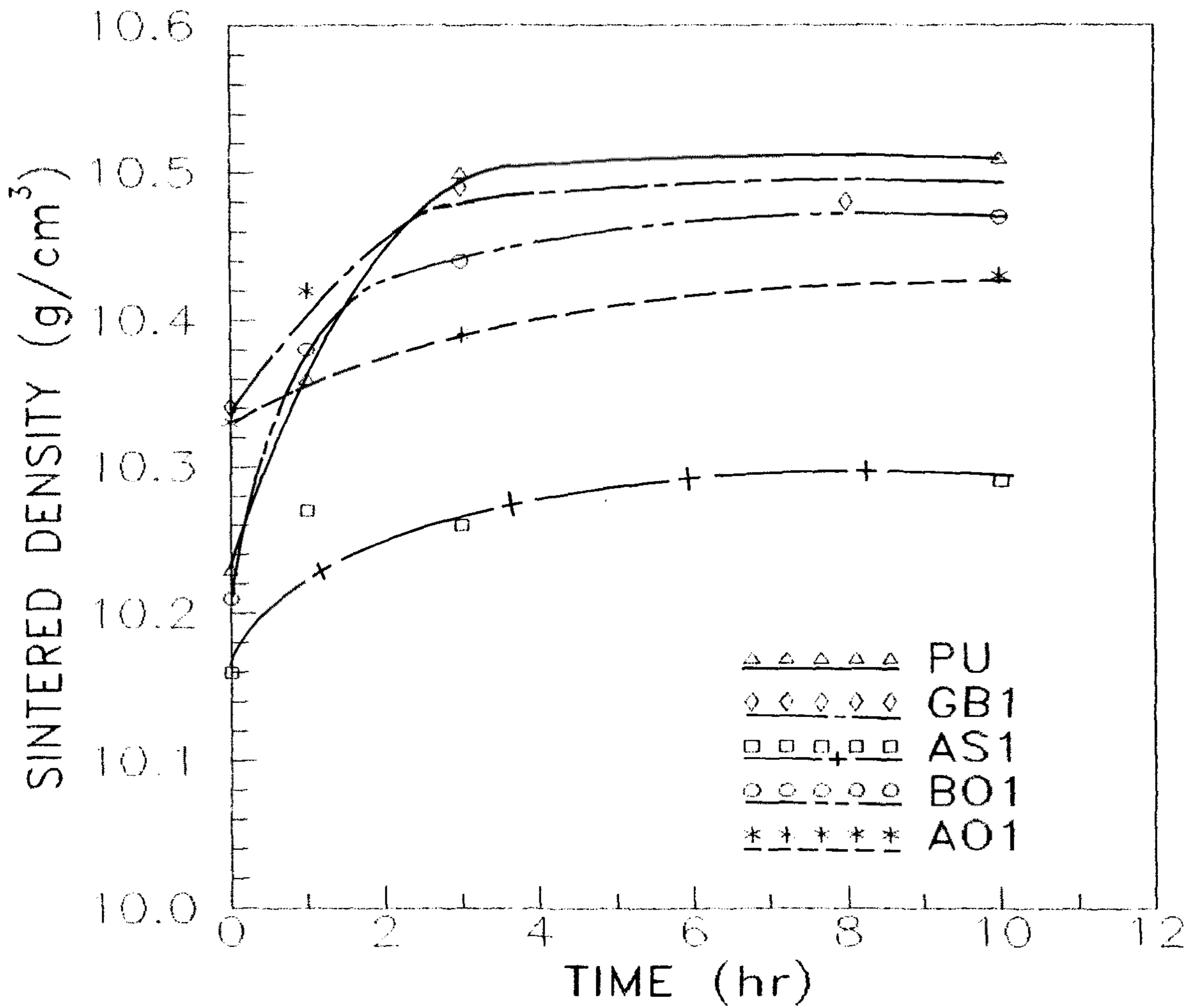


Fig.5.12. Sintered densities of pure UO₂ and 200 ppm Al-doped UO₂ pellets at 1710 °C for various times.

경우보다 소결밀도가 높으며, 이는 Al 화합물이 UO_2 의 소결에는 도움을 주지 못함을 의미한다. 특히, ADS를 첨가한 경우는 순수한 UO_2 의 경우에 비하여 0.25 g/cm^3 만큼 소결밀도가 낮다. 이는 소결하는 동안 분해되어 날아간 유기물과 관련이 있다고 생각되며, 실제 ADS를 첨가한 시편에서는 다른 Al 화합물을 첨가한 경우에 비하여 큰 잔류기공을 관찰할 수 있다는 점이 이를 뒷받침해 준다. 소결된 시편의 기공분포 및 모양을 살펴보고자 UO_2 pellet의 절단면을 미세연마하고 광학현미경으로 미세구조를 관찰하여 그 사진을 그림 5.13에 나타내었다. 그림 5.13은 1710°C 에서 수소분위기를 유지하며 3 시간 동안 소결시킨 시편들의 미세조직으로서 (a)는 순수 UO_2 이고, (b)는 A100H, (c)는 Al_2O_3 , 그리고 (d)는 ADS를 각각 200 ppm 첨가한 경우이다. 순수한 UO_2 에 비하여 Al 화합물이 첨가되면 미세한 기공이 더 많이 관찰되기는 하지만, ADS를 첨가한 경우를 제외하고는 전체적인 기공의 분포나 모양은 서로 유사하다고 판단된다. 반면, ADS를 첨가한 경우는 $10 - 15 \mu\text{m}$ 정도 크기의 큰 기공이 존재함을 관찰할 수 있다. 한편 Al 첨가량이 200 ppm 보다 많은 경우의 소결시간에 따른 소결밀도의 변화를 관찰하여 첨가량이 소결밀도에 미치는 영향에 대하여 살펴보았다. 앞의 200 ppm을 첨가한 때와 같은 조건에서 첨가량만 증가시켜 얻은 소결밀도의 변화를 200 ppm을 첨가한 경우와 대비시켜 그림 5.14와 5.15에 나타내었다. 그림 5.4 는 일산화물인 A100H를 0.5 w/o 첨가한 결과이고, 그림 5.15 는 삼산화물인 $Al(OH)_3$ 를 0.4 w/o 첨가한 결과이다. 두 경우는 똑같이 Al 화합물의 첨가량이 증가함으로써 소결밀도가 매우 낮아졌음을 알 수 있다. 즉, 앞의 200 ppm 첨가의 경우에서도 언급하였던 바와 같이 Al 화합물은 UO_2 의 소결에 도움을 주지 못함을 확인할 수 있다.

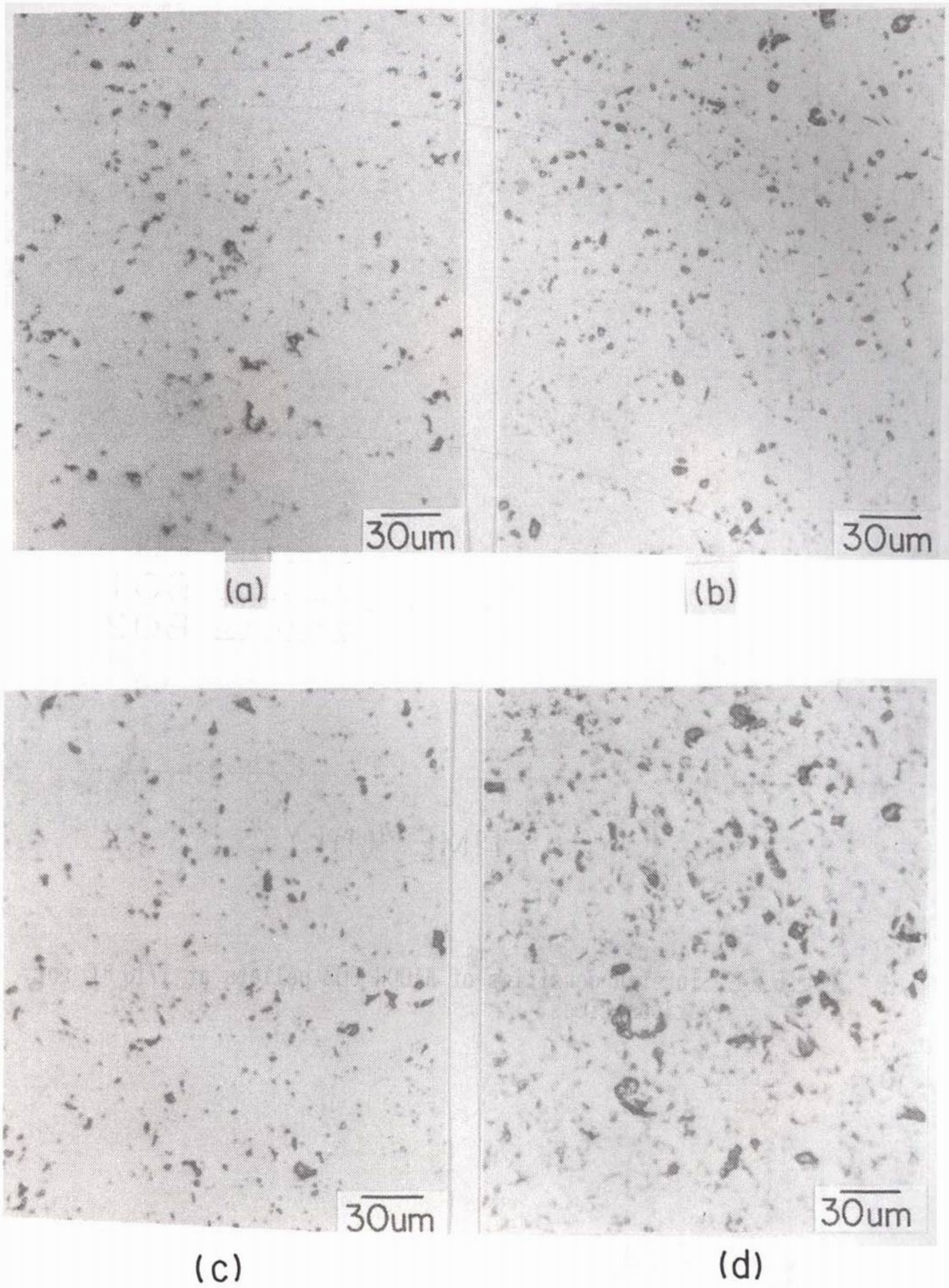


Fig.5.13. Pore structure of the four test variants ; (a) PU, (b) B01, (c) A01 and (d) AS1.

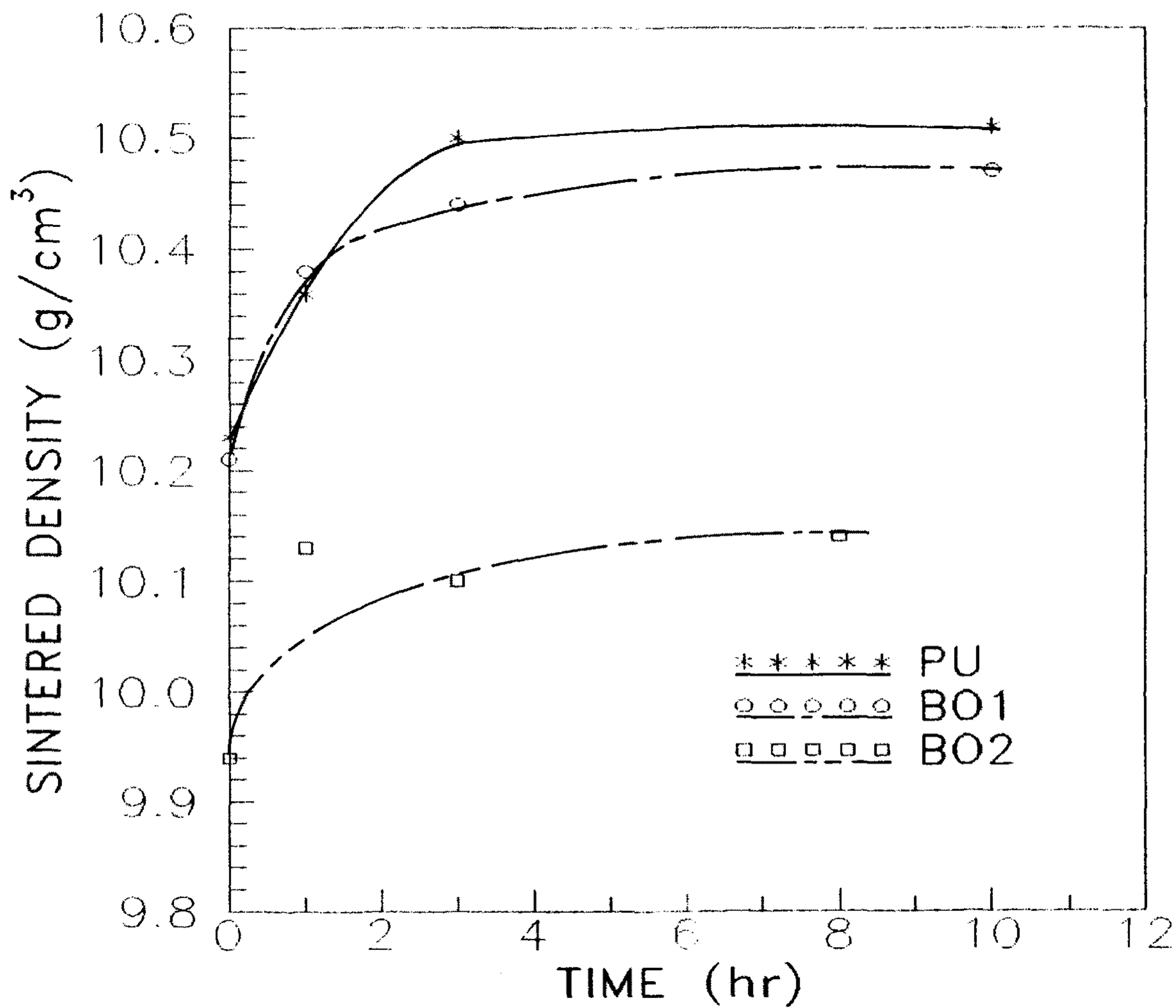


Fig.5.14. Sintered densities of Al100H-UO2 pellets at 1710 °C for various times.

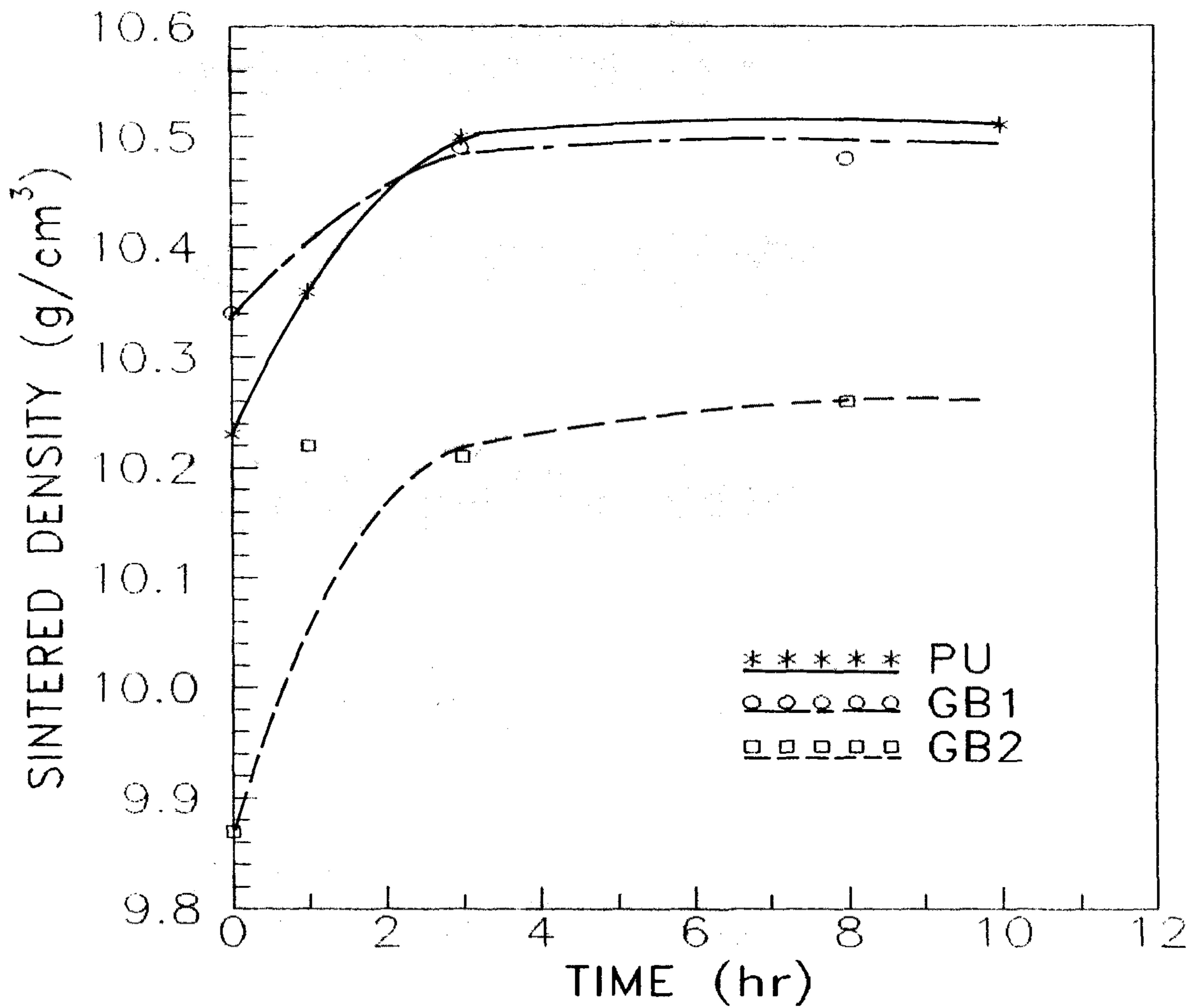


Fig.5.15. Sintered densities of Al(OH)₃-UO₂ pellets at 1710 °C for various times.

소결특성과 관련하여 Al 화합물의 첨가가 UO_2 의 입자성장에 미치는 영향을 살펴보고자 절단된 연마면을 etching하여 미세구조를 관찰하였다. 그림 5.16은 Al 화합물 첨가 UO_2 pellet의 미세구조 사진들로서 (a)는 3시간 소결시킨 순수 UO_2 pellet 이고, (b)는 0.1 w/o ADS를 첨가하여 3시간 소결시킨 UO_2 pellet, (c)는 200 ppm Al_2O_3 를 첨가하여 1시간 동안 소결시킨 UO_2 pellet, (d)는 200 ppm Al_2O_3 를 첨가하여 3시간 동안 소결시킨 UO_2 pellet의 미세구조이다. 앞 단락에서 순수 UO_2 pellet의 경우에 소결밀도가 가장 높았다. 그러나, 그림 5.16에서 미세구조를 살펴보면, 소결시편의 입자크기는 Al 화합물이 첨가된 경우가 순수 UO_2 의 경우에 비하여 약 10 μm 정도 이상 더 컸다. 즉 앞선 연구자들[16-18]과 마찬가지로 Al 화합물을 UO_2 에 첨가하면 입자성장이 촉진됨을 알 수 있었다. 소결밀도는 낮으나 입자성장이 더 많이 발생한 사실은 보른계 화합물이 첨가된 UO_2 핵연료의 연구결과 [21]에서 보고된 바와 같이 입자성장과 치밀화가 별개의 과정으로 진행된 결과라고 생각된다.

한편 첨가된 Al이 UO_2 에 분포하는 위치를 살펴보고자 Al_2O_3 가 0.6 w/o 첨가된 UO_2 소결체의 절단면을 WDS를 이용하여 분석하였다. 그림 5.17(a)는 절단된 연마면의 주사전자현미경 사진이고, (b)는 WDS를 통한 그림 5.17(a)에서의 Al에 대한 dot mapping을 수행한 결과이다. Al은 대부분 큰 기공 주변에 존재함을 알 수 있다. (a)에서 관찰한 면과 같은 면을 etching하여 광학현미경을 통하여 관찰한 미세조직 사진인 (c)를 보면, 큰 기공은 대부분 UO_2 의 입계나 junction 부분에 존재함을 알 수 있다. 따라서 UO_2 에 첨가된 Al 성분은 주로 UO_2 의 입계나 junction에 존재하는 기공 주변에 분포함을 알 수 있다.

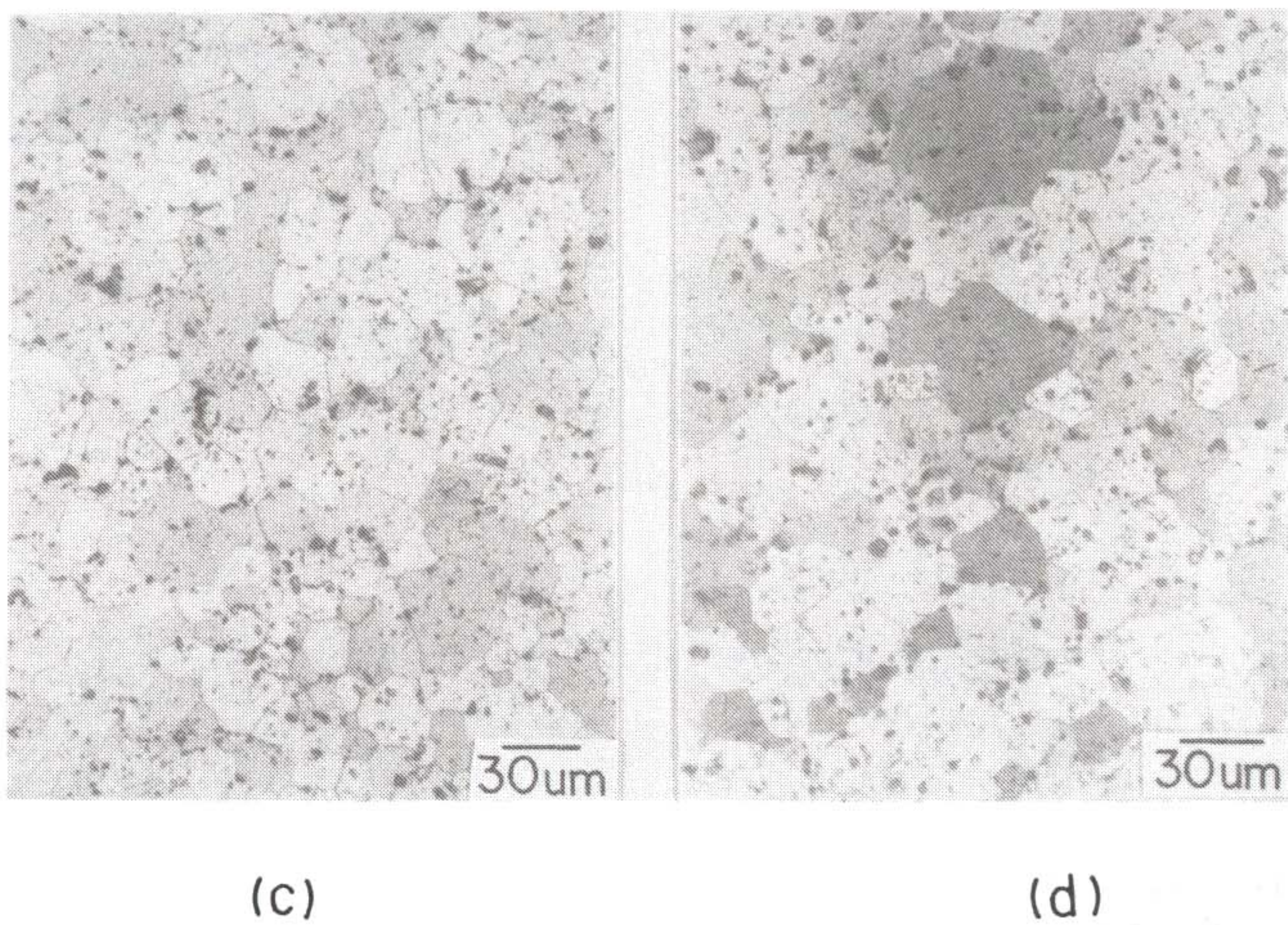
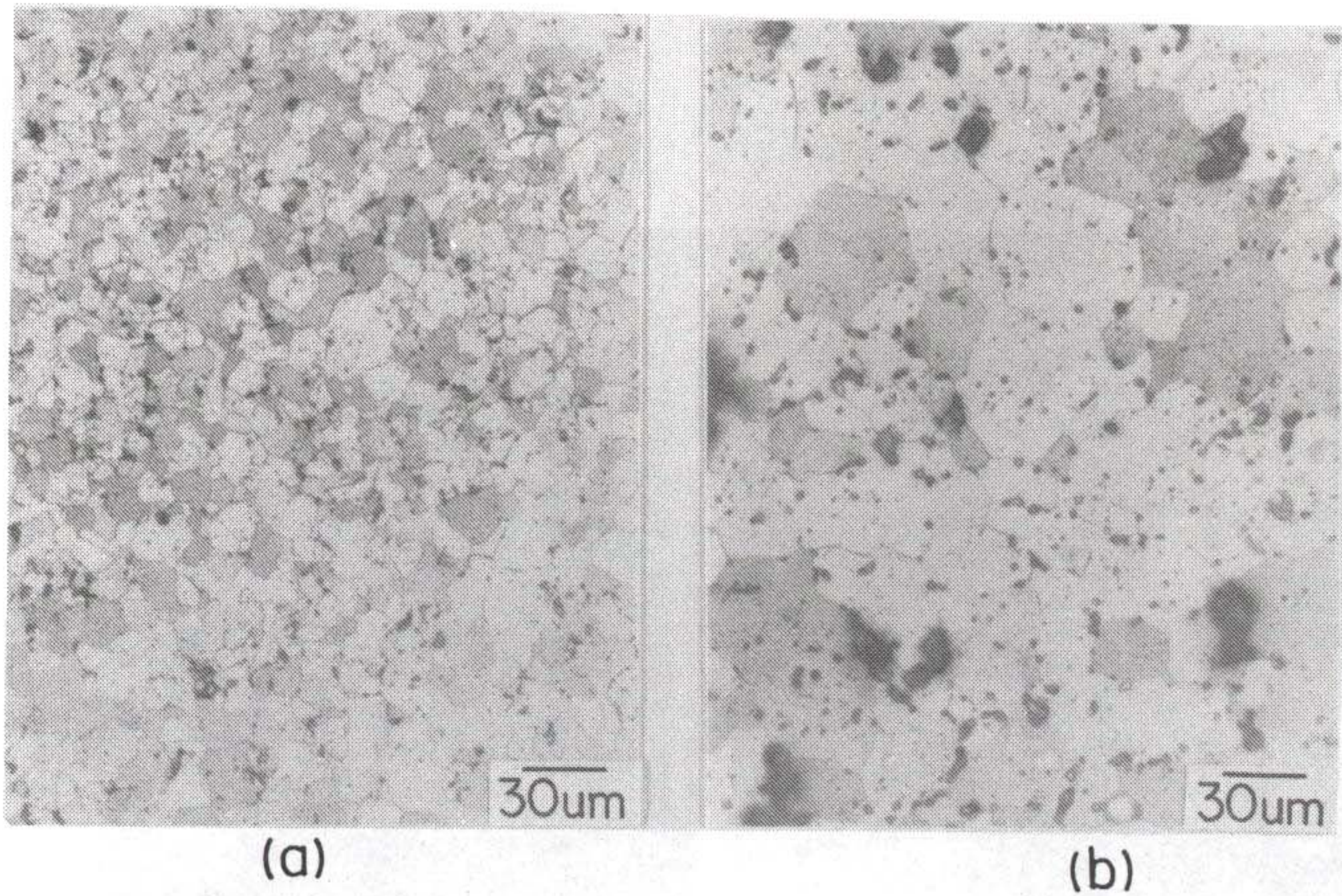


Fig.5.16. Optical micrographs of Al-doped UO_2 pellet sintered at $1710\text{ }^\circ\text{C}$ for 1 or 3 h in H_2 atmosphere and etched by HNO_3+H_2O solution ; (a) PU, 3 h, (b) AS2, 3 h, (c) A01, 1 h, and (d) A01, 3 h.

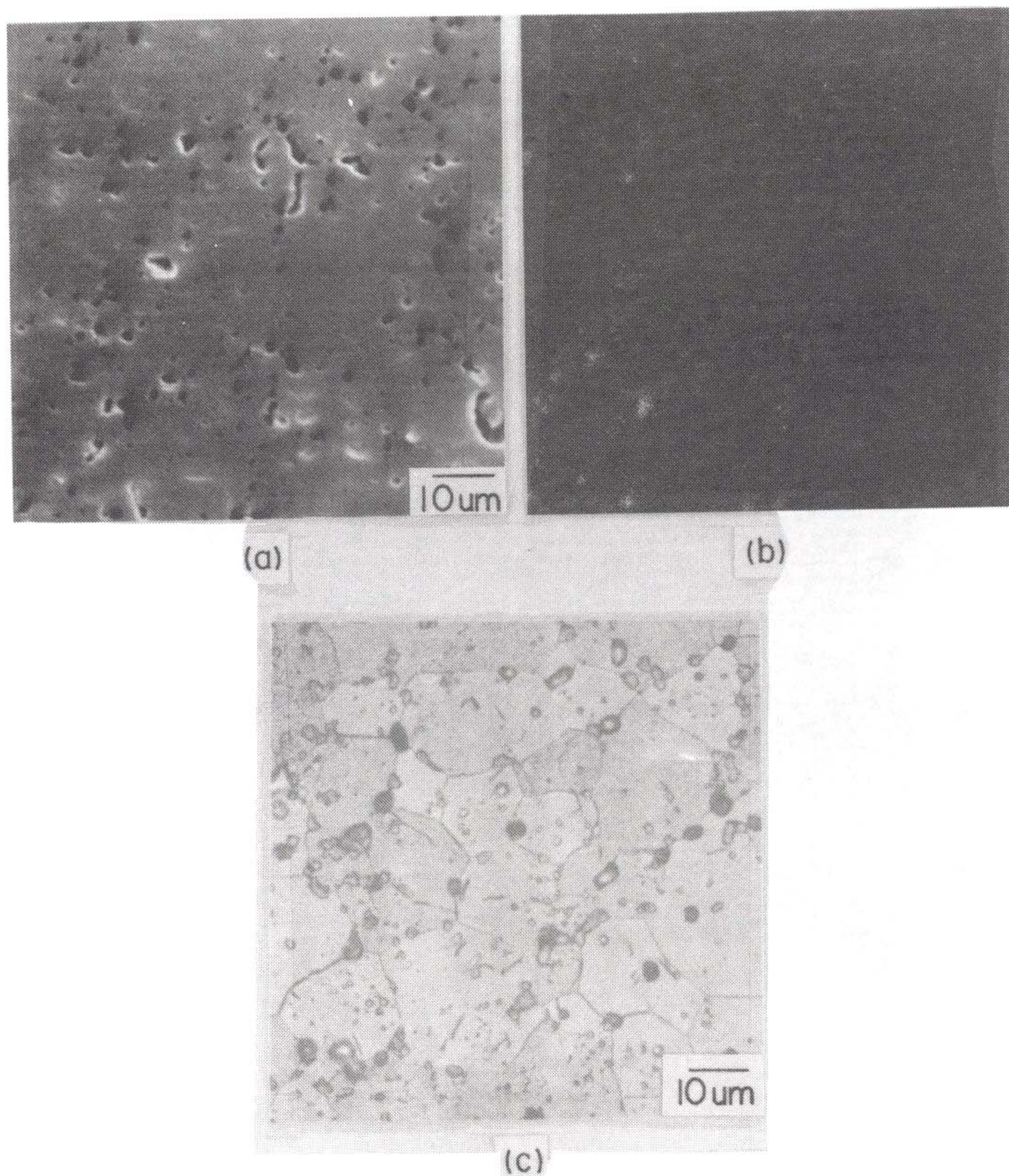


Fig. 5.17. Micrographs of Al₂O₃ pellet sintered at 1710 °C for 3 h in H₂ atmosphere ; (a) polished surface, (b) Al K α distribution map from (a), and (c) etched surface of the same sample with (a).

A1 화합물을 UO_2 에 첨가하는 이유 중의 하나가 UO_2 pellet의 개기공율을 낮추려는 목적이다. 그림 5.18에 소결밀도 변화에 따른 개기공도의 변화를 도시하였다. 순수한 UO_2 의 경우는 소결밀도가 10.35 g/cm^3 이상일 때만 개기공율이 1 % 미만인 반면, A1 화합물이 첨가된 경우는 순수한 UO_2 의 경우와 마찬가지로 소결밀도가 높아지면 개기공도가 낮아지고, 아울러 소결밀도가 10.35 g/cm^3 보다 낮아도 개기공율이 1 % 미만으로 감소하였다. 즉 A1 화합물은 종류에 관계없이 200 ppm 정도의 소량첨가시에도 UO_2 소결체의 개기공율을 감소시키는 역할을 한다.

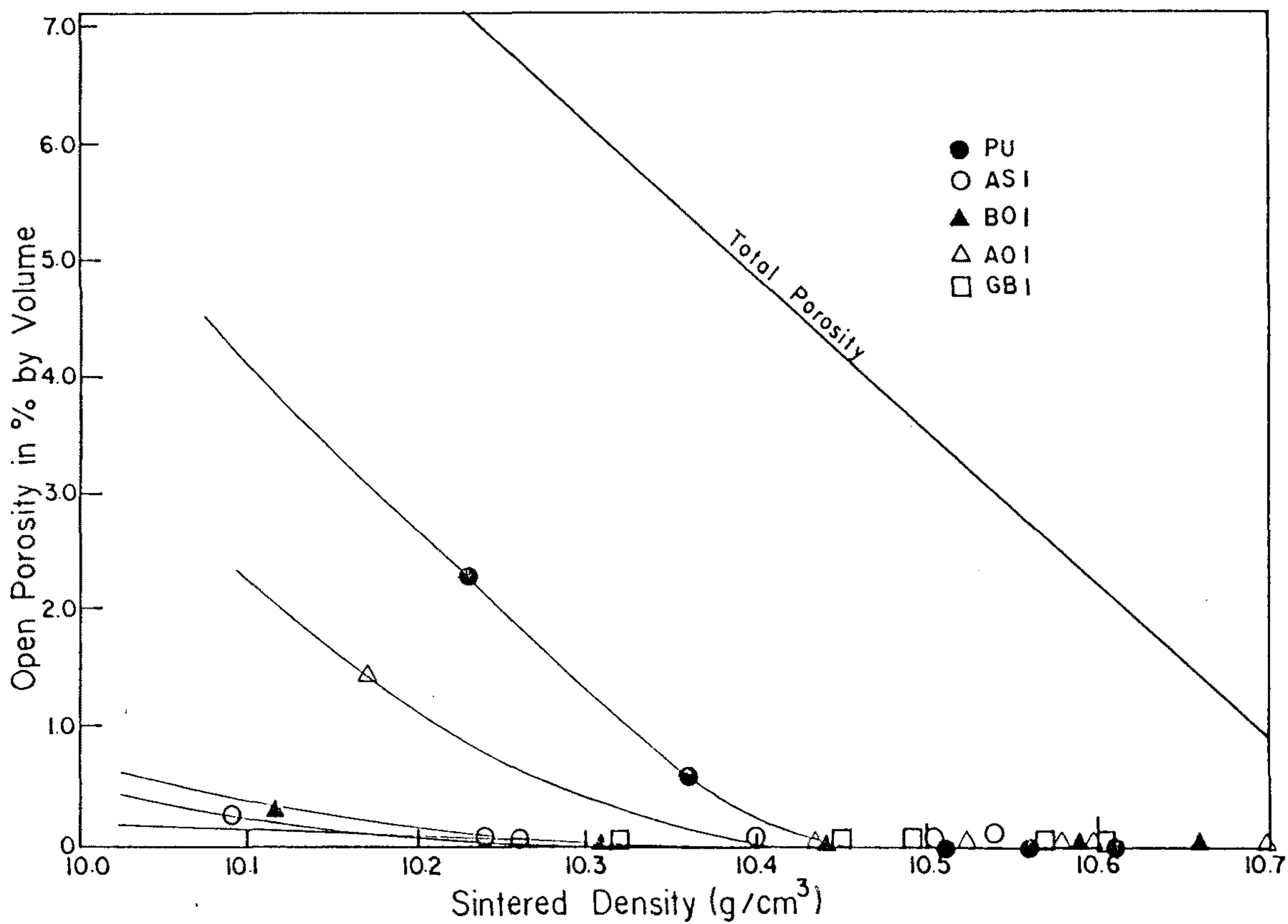


Fig. 5.18. Effect of Al-doping on open porosity.

5. 결 론

1. 첨가된 A100H, $\text{Al}(\text{OH})_3$, ADS 는 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 이전에 25.3%, 34% 및 83.3%의 무게 감소가 발생된다. 이는 Al 화합물의 수산기나 stearate기가 분해되어 첨가된 Al 화합물이 산화물로 되었기 때문이다.
2. Al 화합물이 첨가된 UO_2 pellet은 성형압이 증가함에 따라 성형밀도는 증가하였고, Al 화합물이 첨가되면 순수 UO_2 보다 낮은 성형밀도를 나타낸다. Al 화합물 첨가 UO_2 pellet 에서 이론밀도의 95 %인 10.4 g/cm^3 의 소결밀도가 되려면 성형밀도가 5.4 g/cm^3 부근이면 가능하였고, 이는 성형압이 1200 - 1400 psi로 가하였을 때 얻을 수 있었다.
3. Al 화합물이 첨가된 UO_2 pellet의 소결은 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 부근에서 시작되어 $1100 - 1400\text{ }^\circ\text{C}$ 범위에서 급속하게 진행되고 $1500\text{ }^\circ\text{C}$ 이상에서는 완만하게 소결되며, Al 첨가량이 적을수록 소결초기에 수축이 더 많이 발생하였다. 순수한 UO_2 의 소결밀도가 Al 화합물을 첨가한 경우보다 높았으며 Al 화합물은 UO_2 의 소결에 도움을 주지 못한다고 생각된다. 특히, ADS를 첨가한 경우는 순수한 UO_2 의 경우에 비하여 0.25 g/cm^3 만큼 소결밀도가 낮다.
4. ADS를 첨가한 경우를 제외하고는 Al 첨가 UO_2 pellet의 전체적인 기공의 분포나 모양은 서로 유사하였으며, Al 화합물은 UO_2 의 입자성장을 촉진시켜 순수한 UO_2 소결체 보다 약 $10\text{ }\mu\text{m}$ 정도 이상 입자크기가 큰 입자가 관찰된다. UO_2 에 첨가된 Al 성분은 주로 UO_2 의 입계나 junction 에 존재하는 기공 주변에 분포하였다.
5. 순수한 UO_2 의 경우는 소결밀도가 10.35 g/cm^3 이상일 때만 개기공율이 1% 미만인 반면 Al 화합물이 첨가된 경우는 소결밀도가 10.35 g/cm^3 보다 낮아도 개기공율이 1% 미만으로 감소하였다.

참 고 문 헌

1. H.Stehle, H.Assmann and G.Maier, "Review of UO₂ Powder and Pellet Fabrication under the Aspects of in Reactor Fuel Behaviour," IAEA/CNEA Int. Seminar on Heavy Water Reactor Fuel Tech., p 1-36, Argentina (1983).
2. H.Assmann and H.Stehle, "Thermal and in-Reactor Densification of UO₂ : Mechanisms and Experimental Results," Nucl. Eng. Des., 48 (1978) 49-67.
3. H.Assmann and R.Manzel, "The Matrix Swelling Rate of UO₂," J. Nucl. Mat., 68 (1977) 360-364.
4. W.Hering, "The KWU Fission Gas Release Model for LWR Fuel Rods," J. Nucl. Mat., 114 (1983) 41.
5. K.C.Radford and J.M.Pope, "Ammonia as a Sintering Aid for UO₂," Am. Ceram. Soc. Bull., 51 [2] (1977) 197-200.
6. H.Assmann, W.Dorr and M.Peehs, "Control of UO₂ Microstructure by Oxidative Sintering," J. Nucl. Mat., 140 (1986) 1-6.
7. R.D.MacDonald, "The Effect of TiO₂ and Nb₂O₅ Additions on the Irradiation Behaviour of Sintered UO₂," AECL-1810 (1963).
8. K.W.Lay, "Grain Growth in UO₂-Al₂O₃ in the Presence of a Liquid Phase," J. Am. Ceram. Soc., 51 [7] (1968) 373-376.
9. P.T.Sawbridge, C.Baker, R.M.Cornell, K.W.Jones and D.Reed, "The Irradiation Performance of Magnesia-doped UO₂ Fuel," J. Nucl. Mat., 95 (1980) 119-128.
10. 장인순 외, "핵연료 변환 및 재변환 공정 개선 연구," KAERI/RR-908/89, P 182-192 (1989) 과학기술처.
11. "フラインセラミックス 事典," p 3-59 技報堂出版 (1987).
12. "Alumina as a Ceramic Material," ed. by W.H.Gitzen, Am.Ceram.Soc., Ohio, (1963).
13. 佐藤太一, "アルミナ水和物の 熱分解による アルミナの 生成," 熱分析 實驗 技術 入門 第 2 集, p 102-108 眞空理工(株) (1982).

14. 佐藤太一, 小尺房治, 生駒修治, "アルミナゲルの熱分解によるアルミナの生成," 熱分析 実験 技術 入門 第 2 集, p 109-113 真空理工(株) (1982).
15. W.R.Jentzen and J.A.Didway, "Uranium Dioxide Fuel Pellets Manufactured by Pressing and Sintering Mixtures of Uranium Dioxide Ceramic Powder and Aluminum Stearate," E Pat. 395979 (1990).
16. 藤原昇, 田巻喜久, 吉川元和, 長谷川伸一, "核燃料 バレットの製造法," Japan Pat. 平 1-248092 (1989).
17. 龜井裝信, "大結晶 粒徑を有する酸化ガトリニウム入り核燃料," Japan Pat. 平 2-236490 (1990).
18. K.W.Lay, H.S.Rosenbaum, J.H.Davies, and M.O.Marlowe, "Nuclear Fuel," US Pat. 4869866 (1989).
19. K.W.Lay, J.H.Davies and H.S.Rosenbaum, "Nuclear Fuel," US Pat. 4869867 (1989).
20. F.Rigby and J.B.Ainscough, "Nuclear Fuel Element Containing Sintered Uranium Dioxide Fuel with a Fine Particulate Dispersion of an Oxide Additive therein, Method of Making Same," US Pat. 3715273 (1973).
21. 석호천 외, "고연소도 핵연료 기술 개발," KAERI/RR-923/89, P 157-179 (1989) 과학기술처.

여 백

제 3 장 결론 및 건의사항

제 3 장 결론 및 건의 사항

1. 변환/재변환 공정 개선 연구

가. 우라늄 정제 공정

- 1) population & dispersion model 에 의한 맥동탑 설계용 컴퓨터 코드 개발
- 2) 맥동탑 체류량 자동 측정을 위한 모델 및 시스템 개발
- 3) 우라늄 스크랩 특성 및 배소 특성 확립
 - 조업 조건 확립/배소로 및 산화로 제작
- 4) 전기 화학적 방법에 의한 우라늄 환원 속도식 확립
- 5) 침전-결정화에 의한 우라늄 회수 최적 조건 확립

나. 변환 공정 개선

- 1) 유동층 반응기 구조 개선
 - AUC feeding system : vibration type → pinch valve
 - 가스 분사판 : cone type → cartridge type
- 2) AUC slurry 이송 시스템 개선
 - pump → 가압 가스 사용
- 3) AUC/UO₂ 분말 특성 규명
 - AUC 분말의 구형화 mechanism 규명
 - Hg-porosimetry 와 SEM 으로 부터 UO₂ 의 물성 예견 ;
tapped density 와 particle density
 - 기공 특성에 관한 자료 획득

4) 유동 특성 규명

- AUC/UO₃/UO₂ 분말에 관한 유동화 특성 규명 ;

U_{mf}, U_{mb}, U_{fb} 등 자료 획득

UO₂ 분말 Group "A" 로 확인 → 연속 공정 가능성 확인

- 연속 공정에 대한 자료 획득

RTD, 속도론으로 부터 컴퓨터 모사를 통한 연속공정 특성 분석

다. 재변환 공정 개선

1) UF₆ 취급, 수송등에 관한 기술 개발

- UF₆ 기화기 설계 및 이송 system 개발

2) Slab type AUC 침전조 설계, 제작

- 수력학적 특성 규명

- AUC 침전조 설계

3) UF₆ cylinder 로 부터 tail 회수

- tail 회수 공정 확립 및 최적 공정 평가 ;

400톤/년 까지는 외국 용역 바람직함.

4) Al-도핑 AUC 제조

- 최적 도핑 시기 : 침전 끝나기전

- 도핑된 Al 크기 : 0.1~0.2 μm

- 도핑 효율 : 16 %

라. 우라늄 및 유가 물질 회수

1) 공정 폐액으로 부터 우라늄 회수

변환 : ADU 로 회수 ; Lagoon 으로 폐기

(최종 액체 폐기물 중 우라늄 농도 : 10~20ppm)

재변환 : $UO_4 \cdot 2NH_4F$ 로 회수 후 최종 폐액은 불소 회수 공정으로
이동 (최종 액체 폐기물 중 우라늄 농도 : 1~2ppm)

2) 불소 회수 공정 개발

- 재변환 폐액 중 불소를 NaF 로 회수
(불소 회수 후 농도 : 98 g-F/l → 10 g-F/l, 90 %회수)
- NaF 회수 후 잔존 여액은 강제 증발 후 회수)

3) 폐메탄올 처리 기술 개발

- 폐메탄올 전처리 공정 개발
- 증류에 의한 폐메탄올 회수 재활용 (재변환)

2. 재변환용 개량형 핵물질 제조 기술 개발

가. 구형 Gd_2O_3 분말 제조

- 1) 구형 분말 및 Gd_2O_3 핵연료에 관한 기술 보고서 작성
- 2) 1 μm 이하 구형 Gd_2O_3 제조 조건 확립
- 3) 구형 가돌리늄 화합물의 열적 특성 규명 :
1200 °C 에서 결정구조 변환 (cubic → monoclinic)

나. Al 도핑 AUC, UO_2 분말 및 소결체 제조

- 1) Al 도핑 효율 ;
 - AUC 제조시, 80 %
 - UO_2 제조시, 80 %
- 2) Al 입자의 흡착식 제시
- 3) 여러 Al 화합물을 UO_2 와 혼합 소결시, 소결 특성 규명
(소결 밀도, 기공 크기, 개기공율 등)
 - 기공 모양은 순수 UO_2 때와 유사

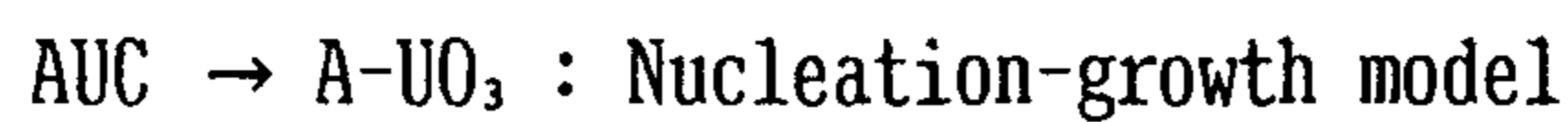
- 입자 크기 : 10 μm 이상
- 개기공율 : 소결밀도 10.35 g/cm^3 에서 1 %미만

다. AUC 로 부터 UO_2 까지 상전환에 따른 물성연구

1) 수소분위기에서 AUC $\rightarrow \text{UO}_2$ 의 환원 반응시 다양한 상이 존재 ;



2) 각 상 변화에 따른 속도론 제시



라. 불소 회수 및 재활용 기술 개발

1) 제 2 세대 불소 광섬유로의 활용에 관한 가능성 확인 및 제조 공정 제시

본 연구를 통해 변환/재변환 기술은 확립되었고 토착화 되었다고 볼 수 있다. 그러나 앞으로 본 공정은 2 가지 점에 있어 지속적인 발전이 요구되고 있는데 첫째, 공정의 경제성을 극대화 하여 국제 경쟁력이 있는 공정이 되도록 노력 하는것과 둘째, 본 연구를 통해서 기초 자료가 획득 되었지만 개탕형 핵연료 제조를 위한 공정 및 기술 개발의 노력이 필요하며 앞으로 본 공정이 국제화, 선진화 되는데 중요한 계기가 되리라 믿는다.

여 백

부 록

부 록 목 차

1. 열분석 실험의 보정.....	269
2. 우라늄 정제 공정.....	293
3. 재변환 공정.....	337
4. 재변환 공장 현황.....	359
5. 변환 공정.....	421
6. 우라늄 및 유기물질 회수.....	465

부록 제 1 절 열 분석 실험의 보정

목 차

1. 열 중량 분석법에 있어서 무게 보정.....	273
2. DTA 상에서 반응열 보정.....	284

표 목 차

Table A1.1 The Dimensions of Crucible and Carrier Used in the Experiment..... 274

그림 목차

Fig. A1.1	Weight Gain (Hydrogen Gas, Pt Crucible).....	275
Fig. A1.2	Weight Gain (Nitrogen Gas, Pt Crucible).....	276
Fig. A1.3	Weight Gain (CO ₂ Gas, Pt Crucible).....	277
Fig. A1.4	Weight Gain (Hydrogen Gas, Al Crucible).....	278
Fig. A1.5	Weight Gain (Nitrogen Gas, Al Crucible).....	279
Fig. A1.6	Weight Gain (CO ₂ Gas, Al Crucible).....	280
Fig. A1.7	Weight Gain (Hydrogen Gas, TG-DTA Rod).....	281
Fig. A1.8	Weight Gain (Nitrogen Gas, TG-DTA Rod).....	282
Fig. A1.9	Weight Gain (CO ₂ Gas, TG-DTA Rod).....	283
Fig. A1.10	Effect of the Crucible or Carrier Volume on the Weight at 800 °C.....	285
Fig. A1.11	The TG Curve of the Reduction Reaction of UO ₃ to UO ₂ under the Hydrogen Atmosphere and its Calibration Curve	286
Fig. A1.12	The TG Curve of the Decomposition Reaction of UO ₃ to U ₃ O ₈ under the Nitrogen Atmosphere and its Calibration Curve	287
Fig. A1.13	The TG Curve of the Decomposition Reaction of UO ₃ to U ₃ O ₈ under the CO ₂ Atmosphere and its Calibration Curve...	288
Fig. A1.14	The TG Curve of the Decomposition Reaction of UO ₃ to U ₃ O ₈ under the Nitrogen Atmosphere and its Calibration Curve (TG-DTA Rod).....	289
Fig. A1.15	Sensitivity Curves (100 μl Pt Crucible, N ₂ , CO ₂ , H ₂ atmos- phere and 2 °C/min Scanning Rate).....	291
Fig. A1.16	Sensitivity Curve (100 μl Alumina Crucible, Argon Atmosphere and 1 °C/min Scanning Rate).....	292

1. 열 중량 분석법에 있어서 무게 보정

열 천칭에 있어서 가열에 의한 무게 변화는 전기로 내부의 반응공간에 있어서 기체의 흐름에 영향을 받는다. 이 기체의 흐름은 외부에서의 유압에 의한 것과 대류 현상에 의한 두가지가 있다. 후자의 경우 열전달이 일어남에 있어서 전기로 벽면이 시료보다 뜨겁기 때문에 대류 현상으로 전기로 벽면을 타고 대기가 상승하고 중심 부분에서 하강하기 때문에 무게가 증가하게 된다. 이와 같은 현상을 Claisse 등 [A1] 은 겔보기 무게 증가에 대한 다음 식을 제시 하였다.

$$W = Vd \left(1 - \frac{273}{T} \right) \quad \text{----- (A1.1)}$$

W : 겔보기 무게 증가

V : 시료, 도가니, 받침대 부피

d : 273 °K 에서의 수송 기체 밀도

T : 온도, °K

그러나 무게 보정은 일반적인것이 아니라 전기로, 도가니, 수송기체등에 따라 달라지므로 각각에 대하여 보정 자료를 만들어야 한다. 따라서, 본 연구에서는 열중량 분석 (TG) 의 경우 Alumina 도가니와 백금 도가니에서 N₂, H₂, CO₂ 개스를 각각 수송기체로 썼을 경우 보정곡선을 구하여 Figs. A1.1~A1.6 에 나타내었다. 그리고 DTA-TG 의 경우 백금 도가니를 사용 N₂, H₂, CO₂ 에 대하여 각각 보정 곡선을 구하였다 (Figs. A1.7, A1.8, A1.9).

Table A1.1 에는 본 실험에서 사용한 백금과 알루미나 도가니 그리고 DTA, TG 분석을 동시에 수행하는 TG-DTA rod 받침대의 직경과 높이 그리고 부피를

Table A1. The Dimensions of Crucibles and Carrier Used in the Experiment

	Pt crucible	Al crucible	DTA carrier
Diameter, mm	8.0	8.1	11.9
Height, mm	3.0	6.1	22.5
Volume, mm ³	150.8	314.3	2502.4

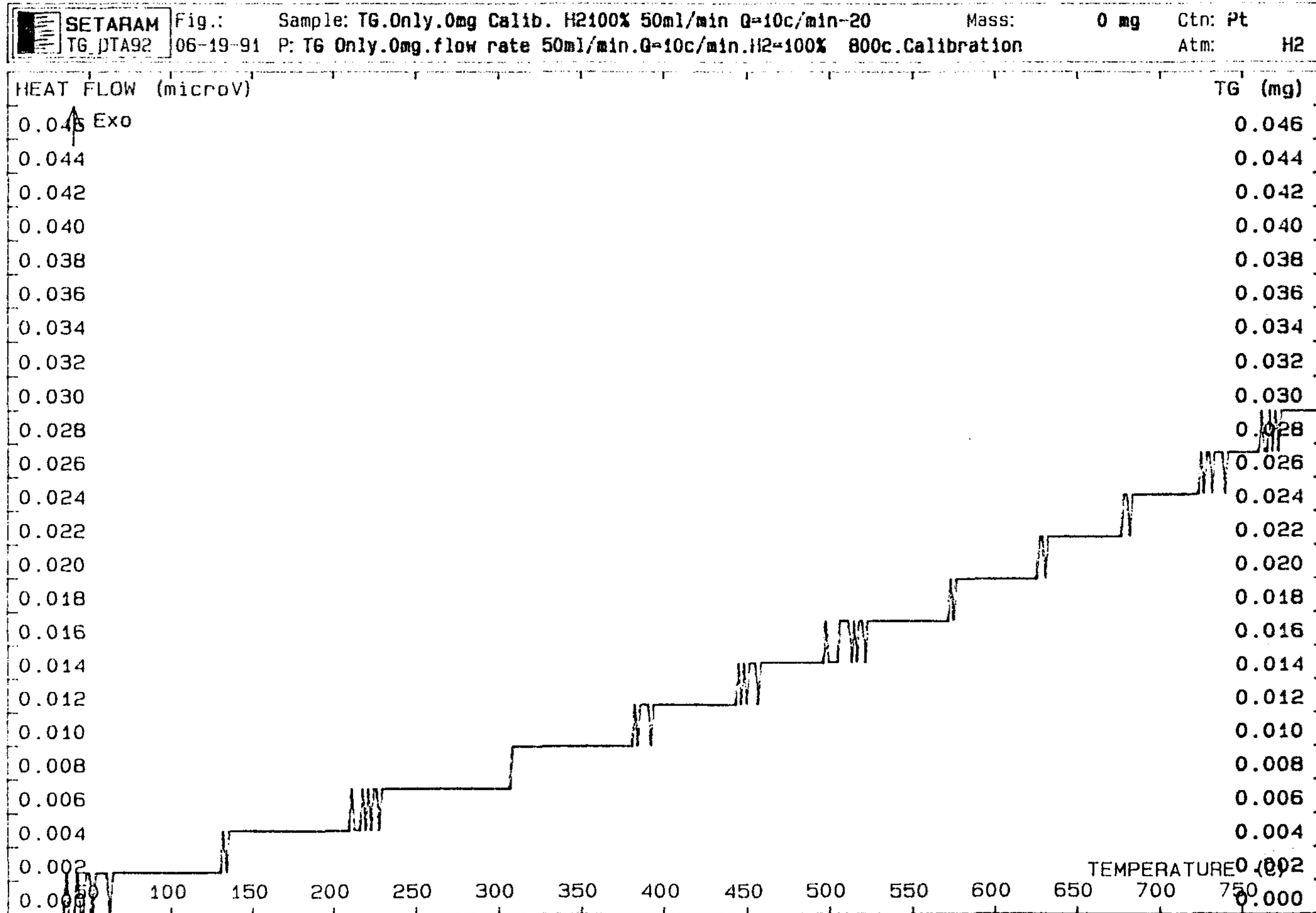


Fig. A1.1 Weight Gain (Hydrogen Gas, Pt Crucible)

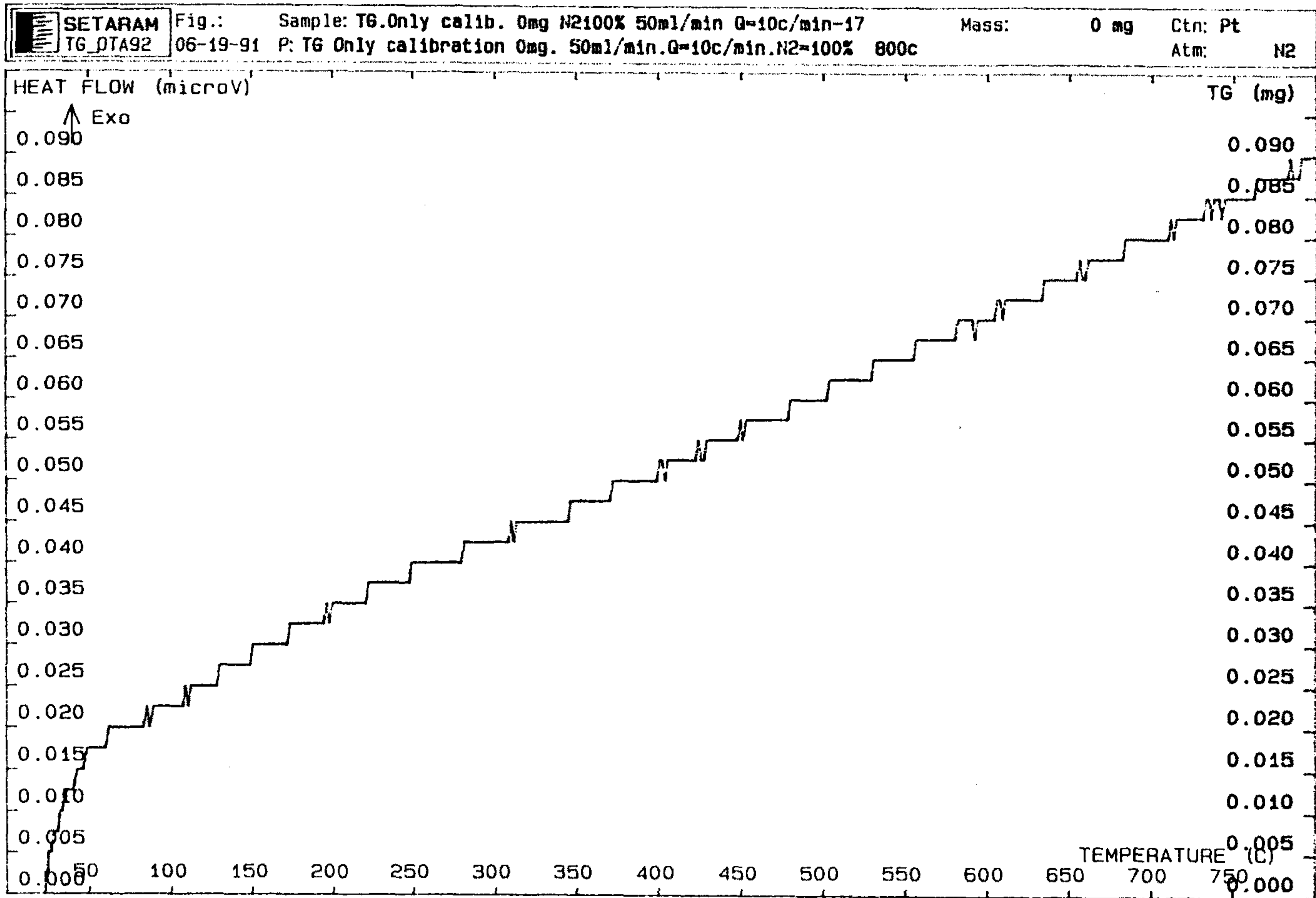
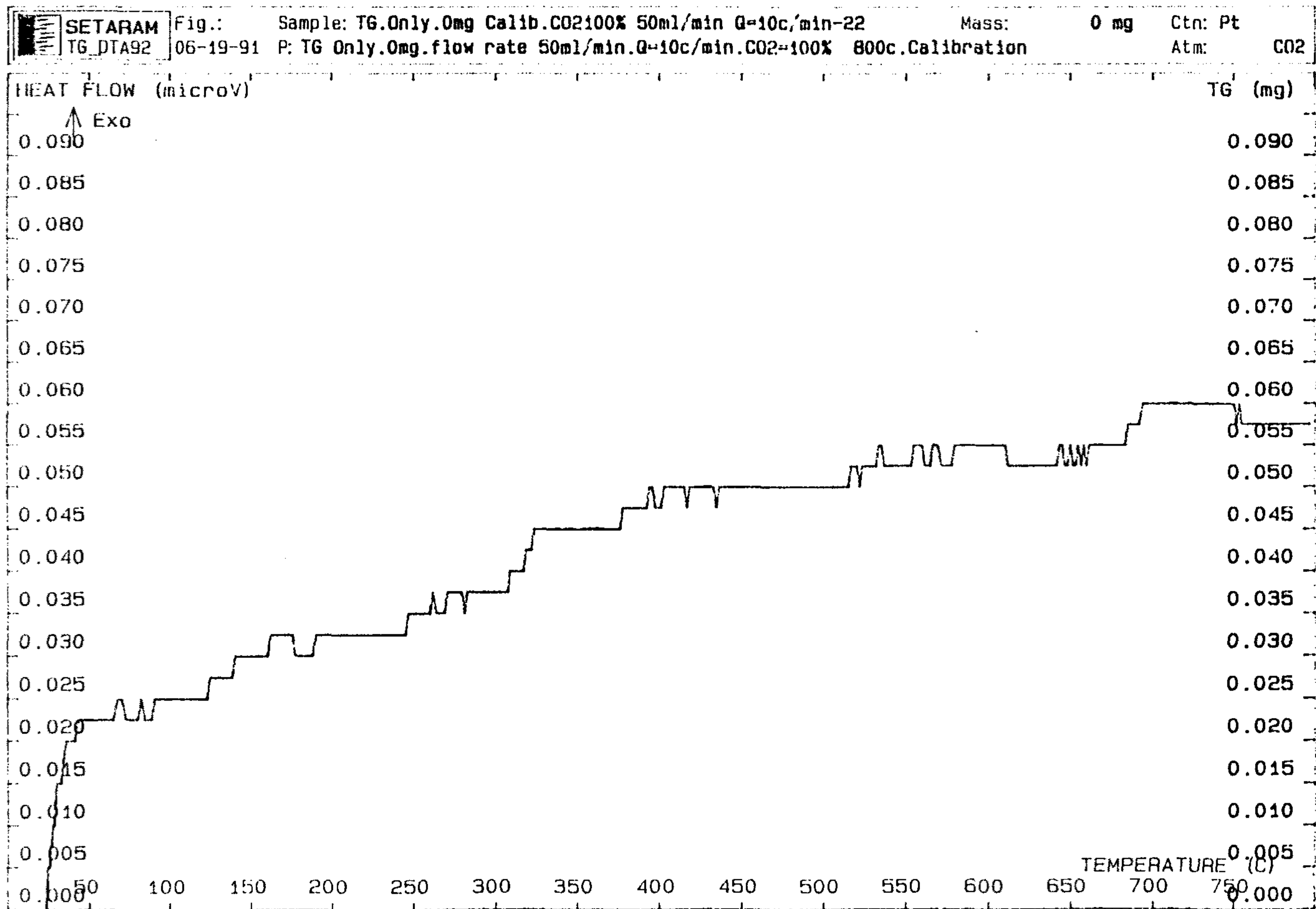


Fig. A1.2 Weight Gain (Nitrogen Gas, Pt Crucible)



- 277 -

Fig. A1.3 Weight Gain (CO₂ Gas, Pt Crucible)

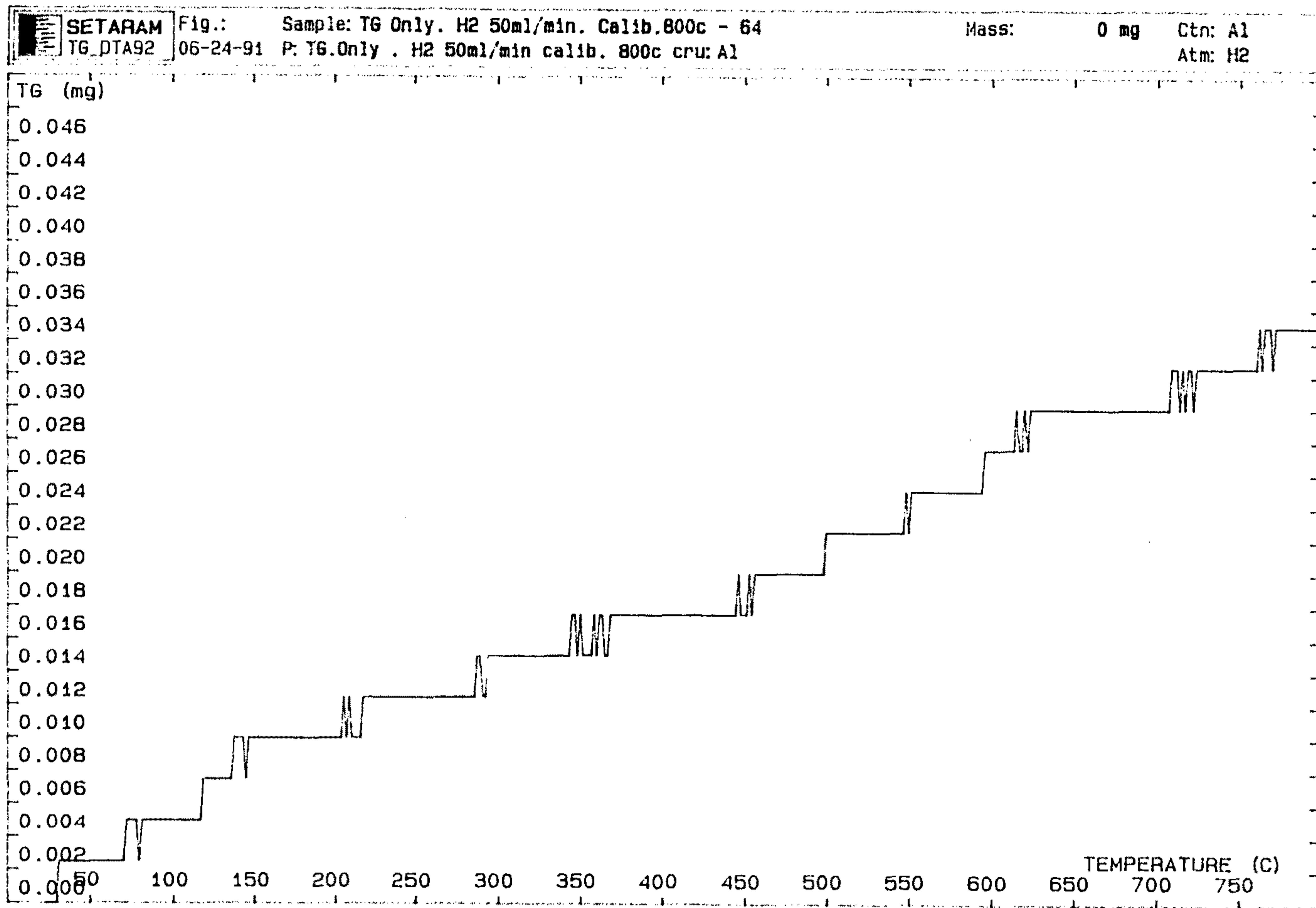


Fig. A1.4 Weight Gain (Hydrogen Gas, Al Crucible)

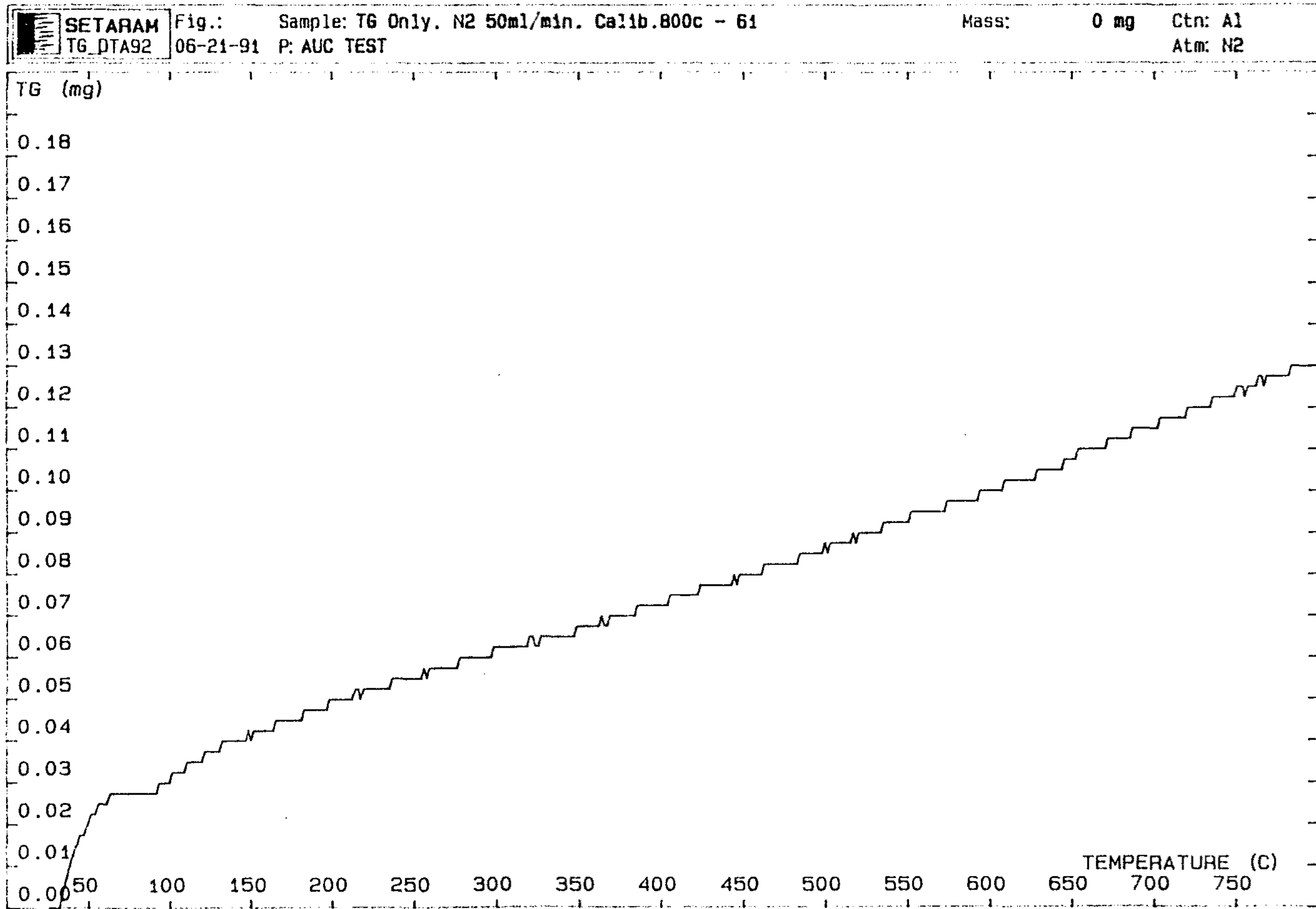


Fig. A1.5 Weight Gain (Nitrogen Gas, Al Crucible)

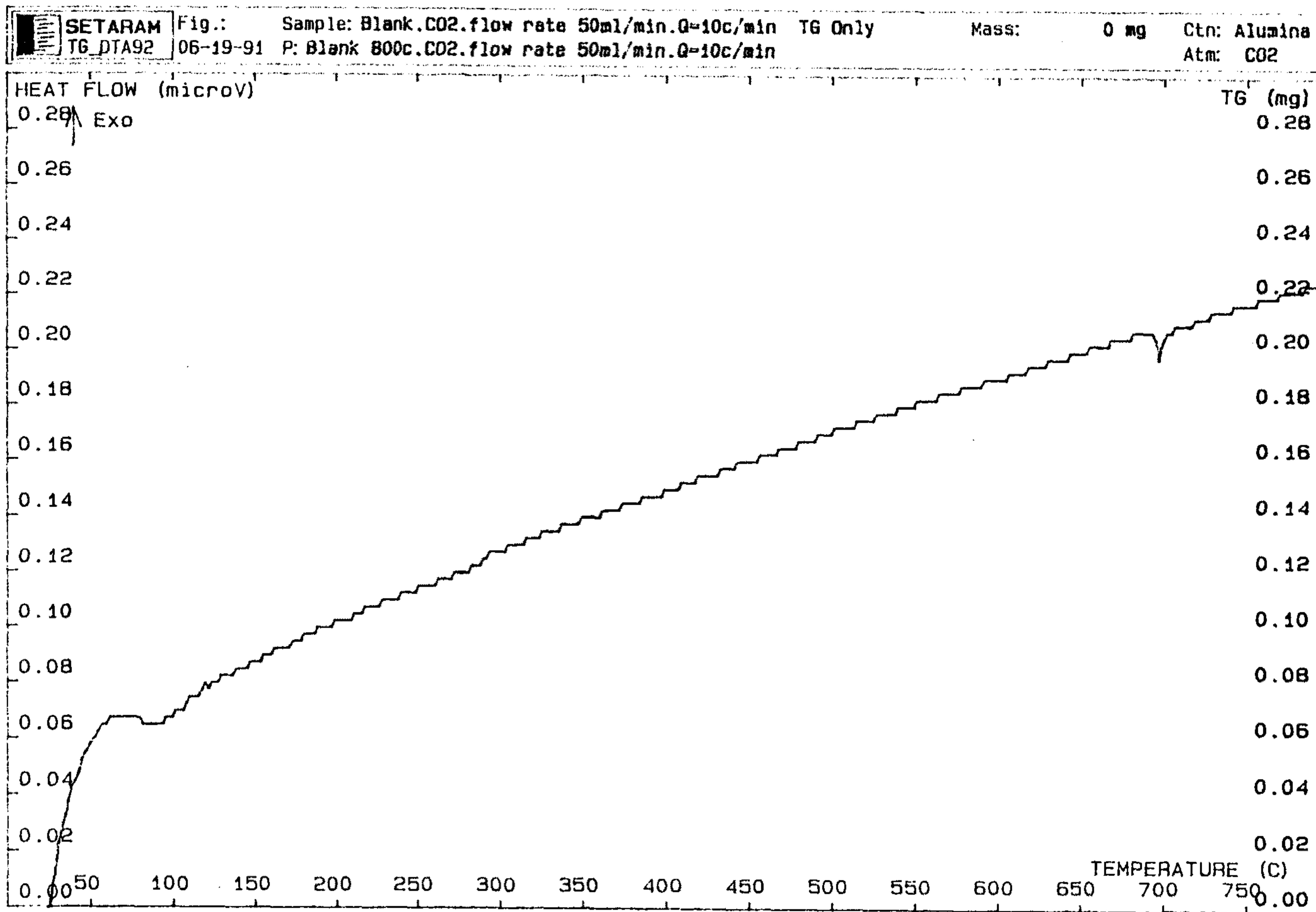


Fig. A1.6 Weight Gain (CO₂ Gas, Al Crucible)

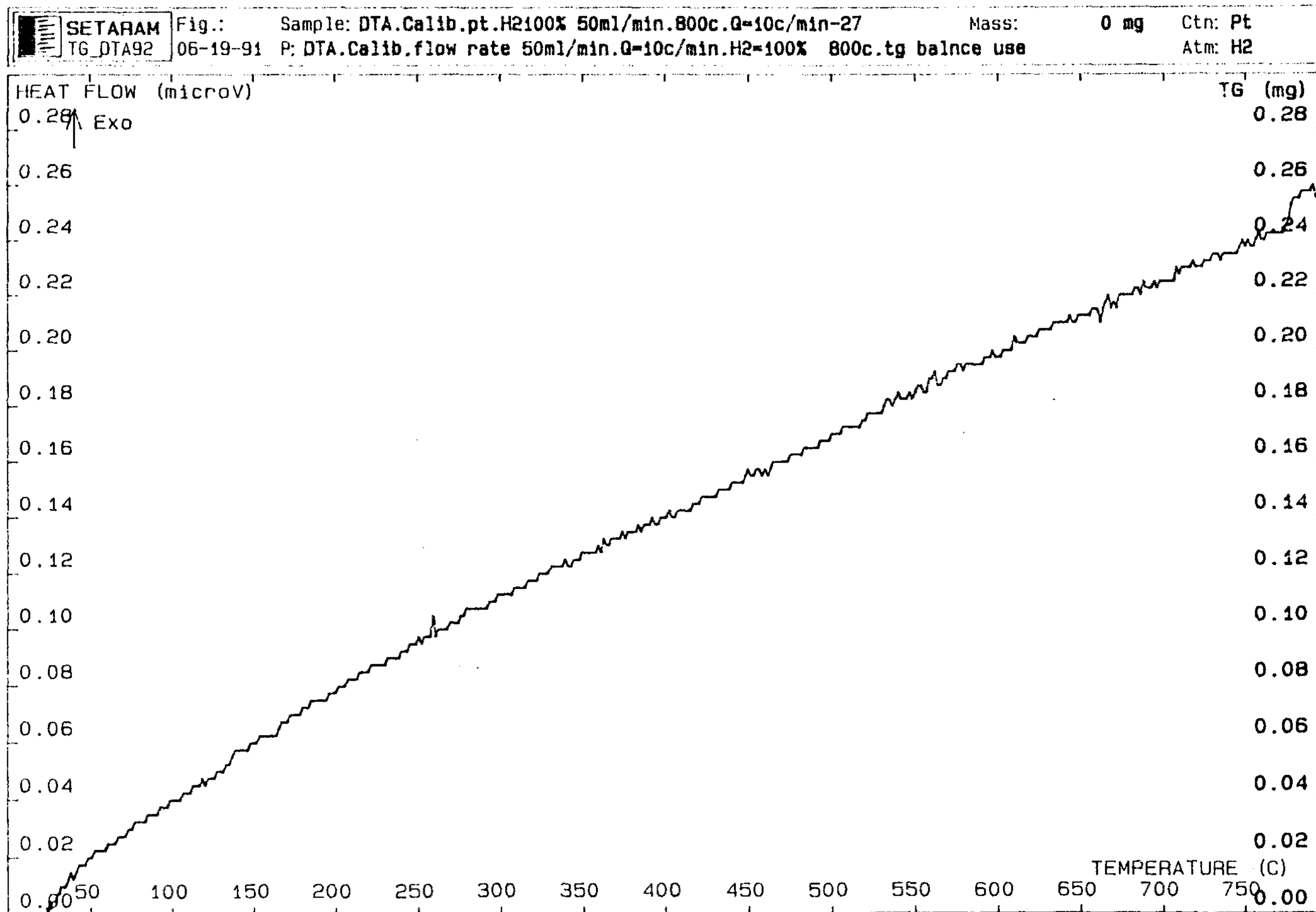


Fig. A1.7 Weight Gain (Hydrogen Gas, TG-DTA Rod)

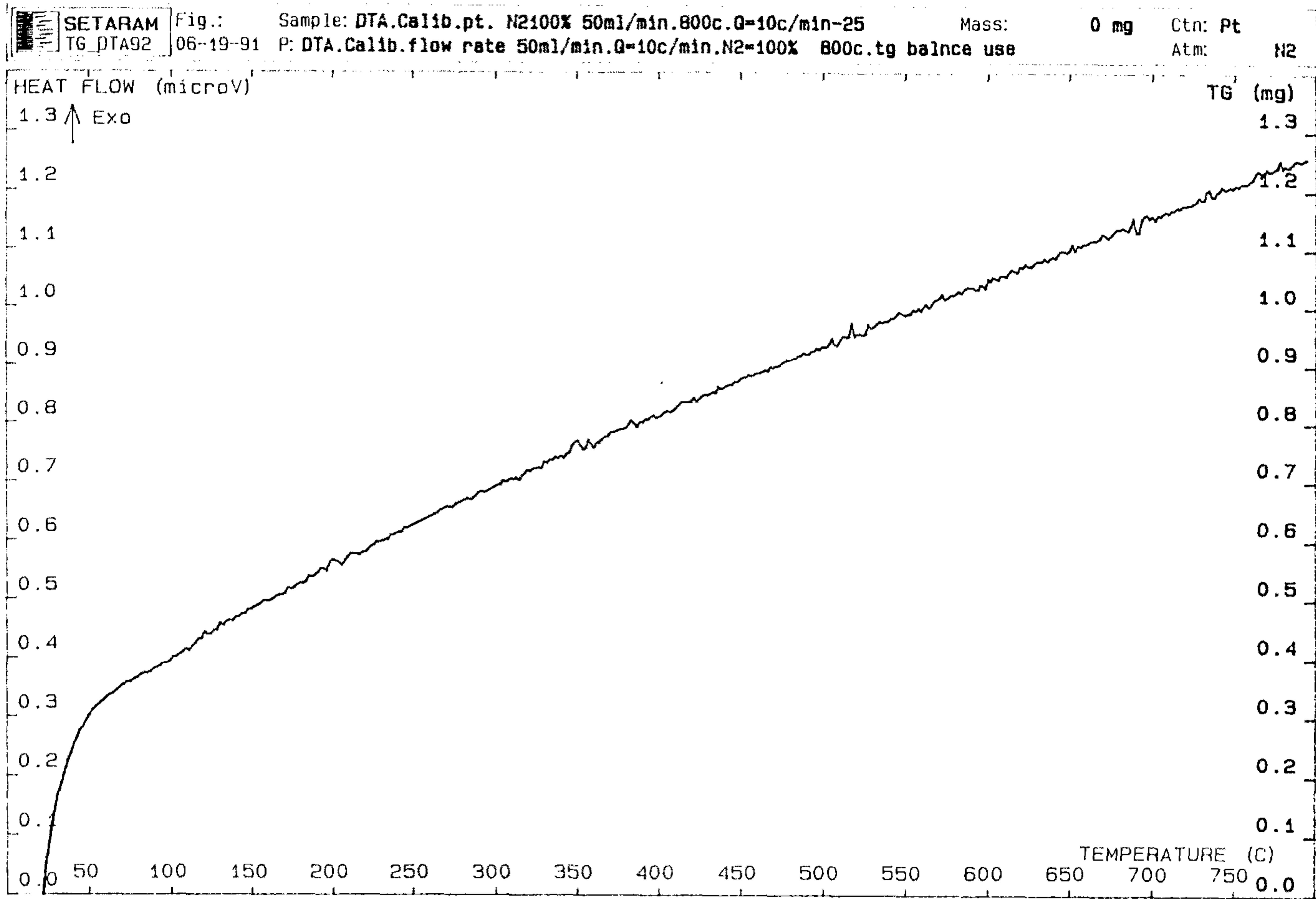


Fig. A1.8 Weight Gain (Nitrogen Gas, TG-DTA Rod)

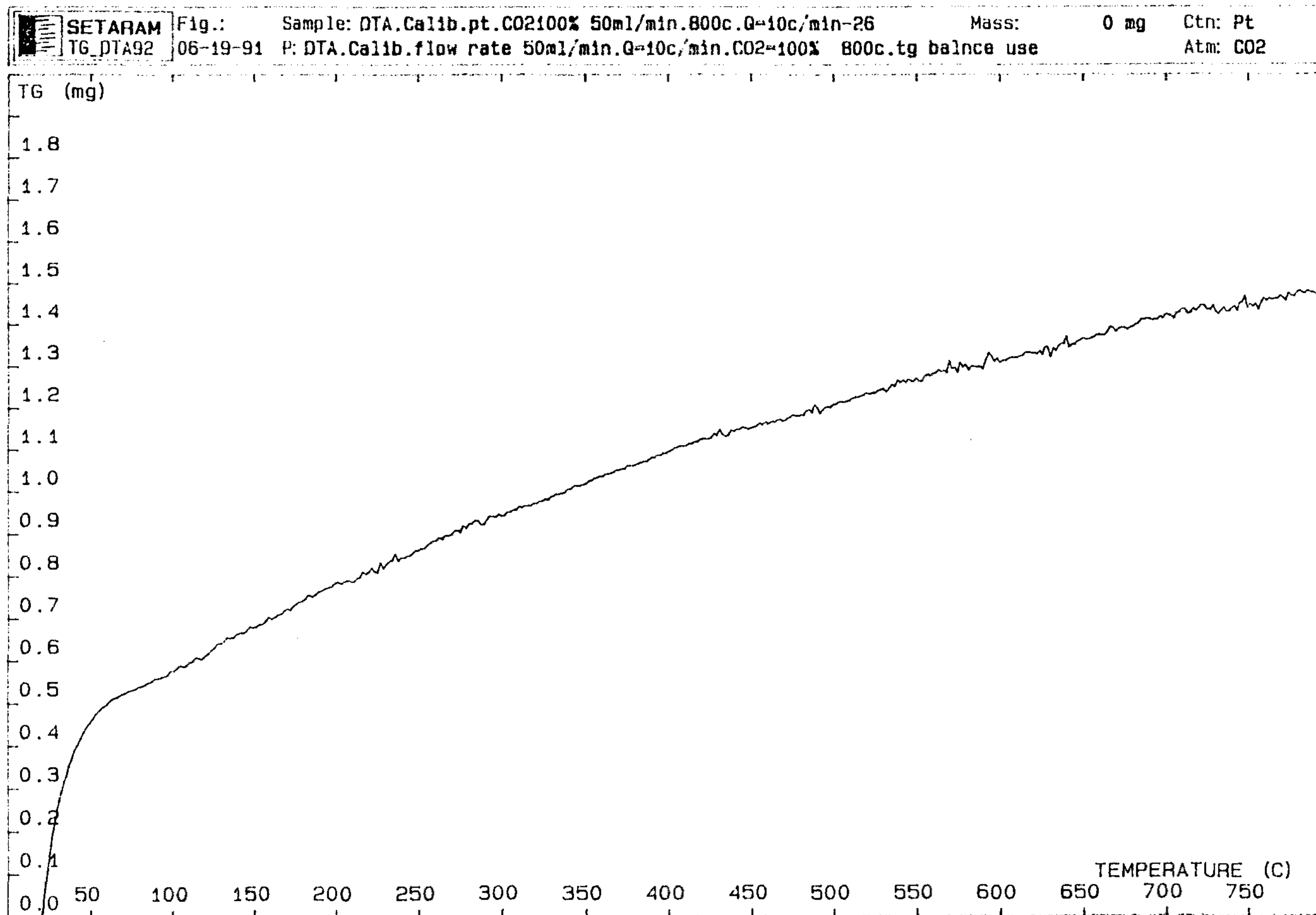


Fig. A1.9 Weight Gain (CO₂ Gas, TG-DTA Rod)

나타내었다. Fig. A1.10 에는 도가니와 받침대 부피가 무게 증가에 미치는 영향을 나타 내었는데 부피가 증가할 수록 weight gain 이 증가 하였다. 이는 전기로 벽면과 중심의 온도차로 인한 중심에서의 유체 하강 현상 영향을 부피가 클 수록 많이 받기 때문으로 생각된다.

한편, weight gain 은 CO_2 , N_2 , H_2 의 순으로 큰 것으로 나타났는데 이는 각 기체의 밀도의 크기순 즉 800°C , 1 atm 에서 CO_2 $5.00 \times 10^{-4}\text{ g/cm}^3$, N_2 $3.18 \times 10^{-4}\text{ g/cm}^3$, H_2 $2.27 \times 10^{-5}\text{ g/cm}^3$ 순서와 일치하고 있다. 즉 밀도가 클 수록 도가니와 받침대에 미치는 gas 의 운동에너지가 증가하기 때문이라고 생각된다. 이와 같은 경향은 식 (A1.1) 에서 예측할 수 있는것과 같은 결과를 보여주고 있다.

Fig. A1.11 에서는 수소 분위기에서 UO_3 에서 UO_2 까지 환원시 무게 변화곡선을 나타내었고 Fig. A1.12 에는 질소 분위기하에서 UO_3 에서 U_3O_8 으로 환원 될 때이고 Fig. A1.13 에는 탄산 가스 분위기에서 UO_3 에서 U_3O_8 으로 환원 될 때의 무게 변화 곡선이다. 이때 모두 Pt 도가니를 사용하였고 유속은 50 ml/min 이었다. Fig. A1.11, A1.12, A1.13 의 점선은 Fig. A1.1, A1.2, A1.3 의 보정 곡선으로 부터 보정한 결과이다. 한편, Fig. A1.14 에는 큰 받침대 부피를 갖는 TG-DTA rod 의 경우 N_2 분위기 하에서 UO_3 에서 U_3O_8 으로 환원 될 때의 무게 변화인데 이때 Fig. A1.8 의 보정 곡선으로 부터 보정한 결과이다. 보다시피 큰 부피를 갖는 TG-DTA rod 의 경우는 특히 무게 보정을 하지 않으면 전혀 엉뚱한 결과를 얻게 되므로 결과 해석시 반드시 무게 보정을 요한다.

2. DTA 상에서 반응열 보정

시차 열분석에서 봉우리 (peak) 의 넓이는 반응열, 시료의 양에 비례하여 이때 비례 상수 (S) 즉 감도계수 (Sensitivity) 는 시료 및 시료 그릇

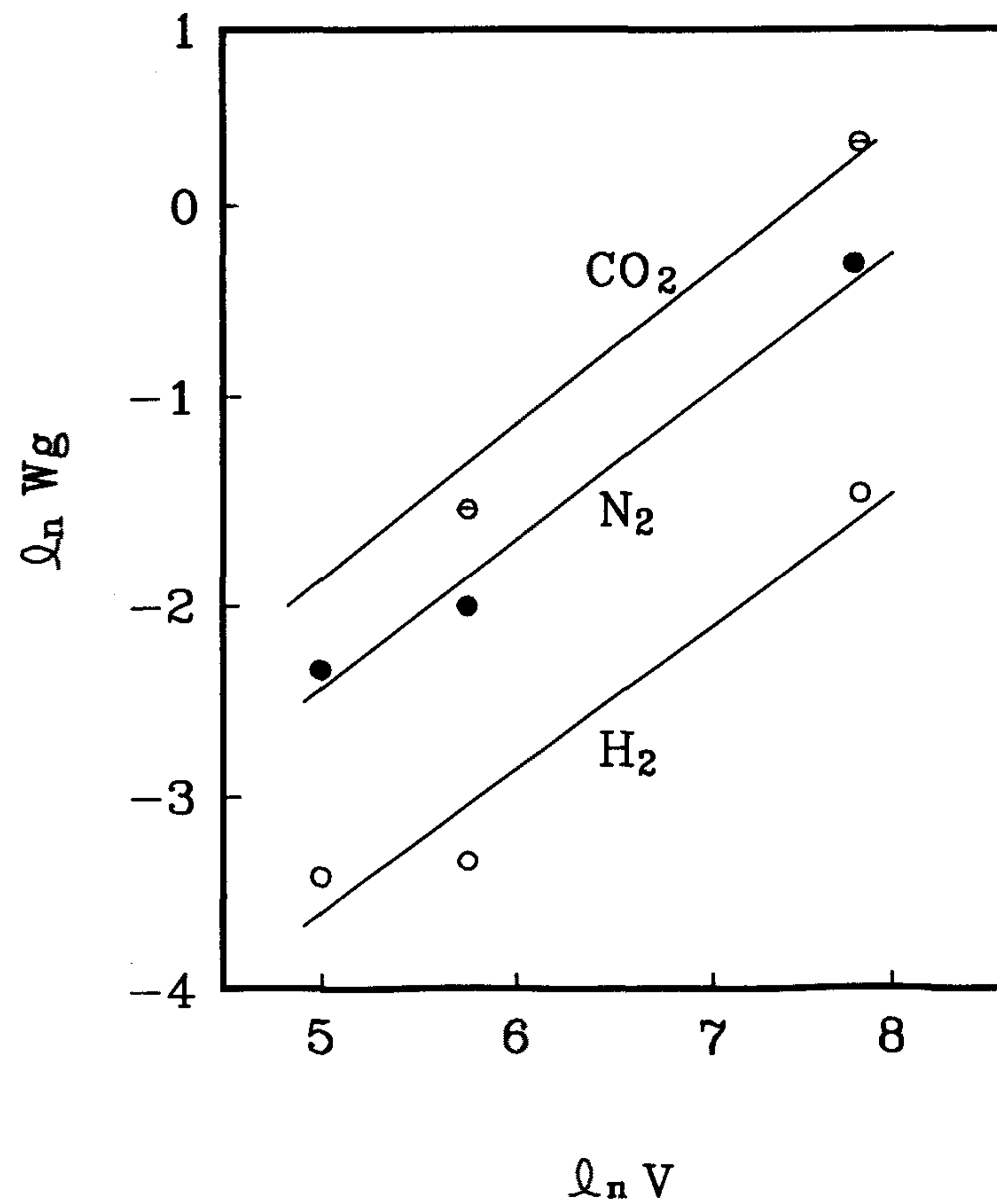


Fig. A1.10 Effect of the Crucible or Carrier Volume on the Weight at 800 °C

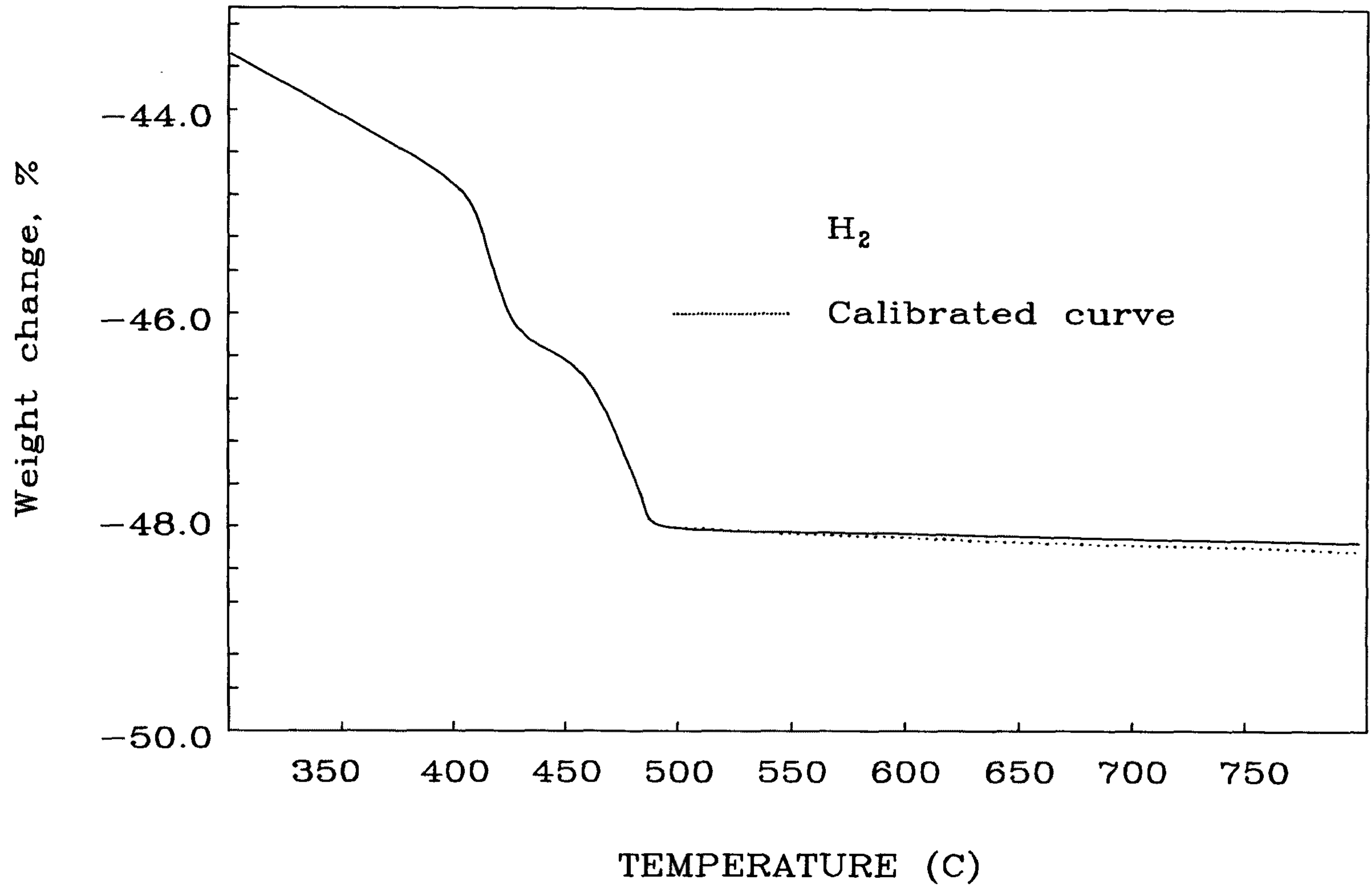


Fig. A1.11 The TG Curve of the Reduction Reaction of UO_3 to UO_2 under the Hydrogen Atmosphere and its Calibration Curve

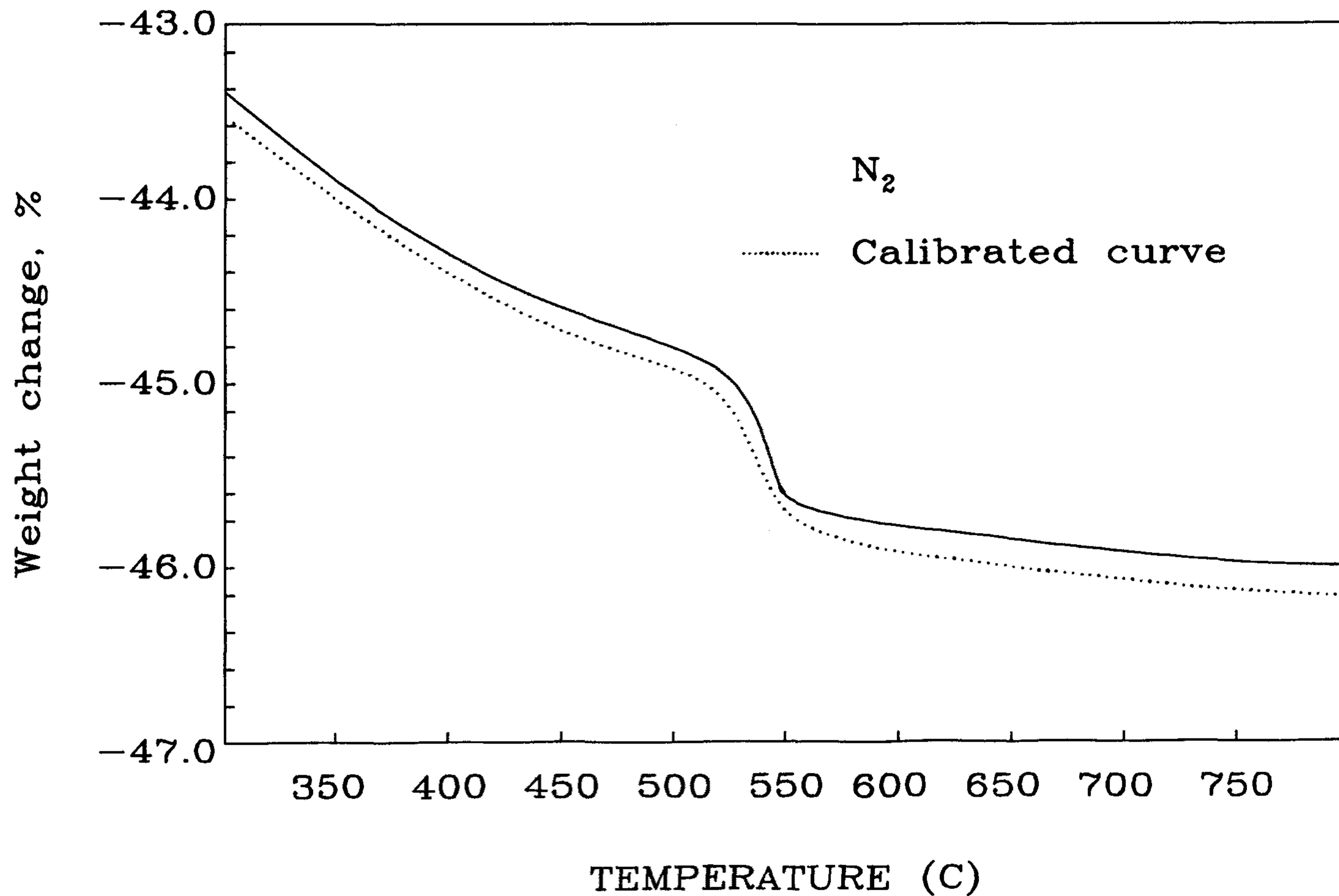


Fig. A1.12 The TG Curve of the Decomposition Reaction of UO_3 to U_3O_8 under the Nitrogen Atmosphere and its Calibration Curve

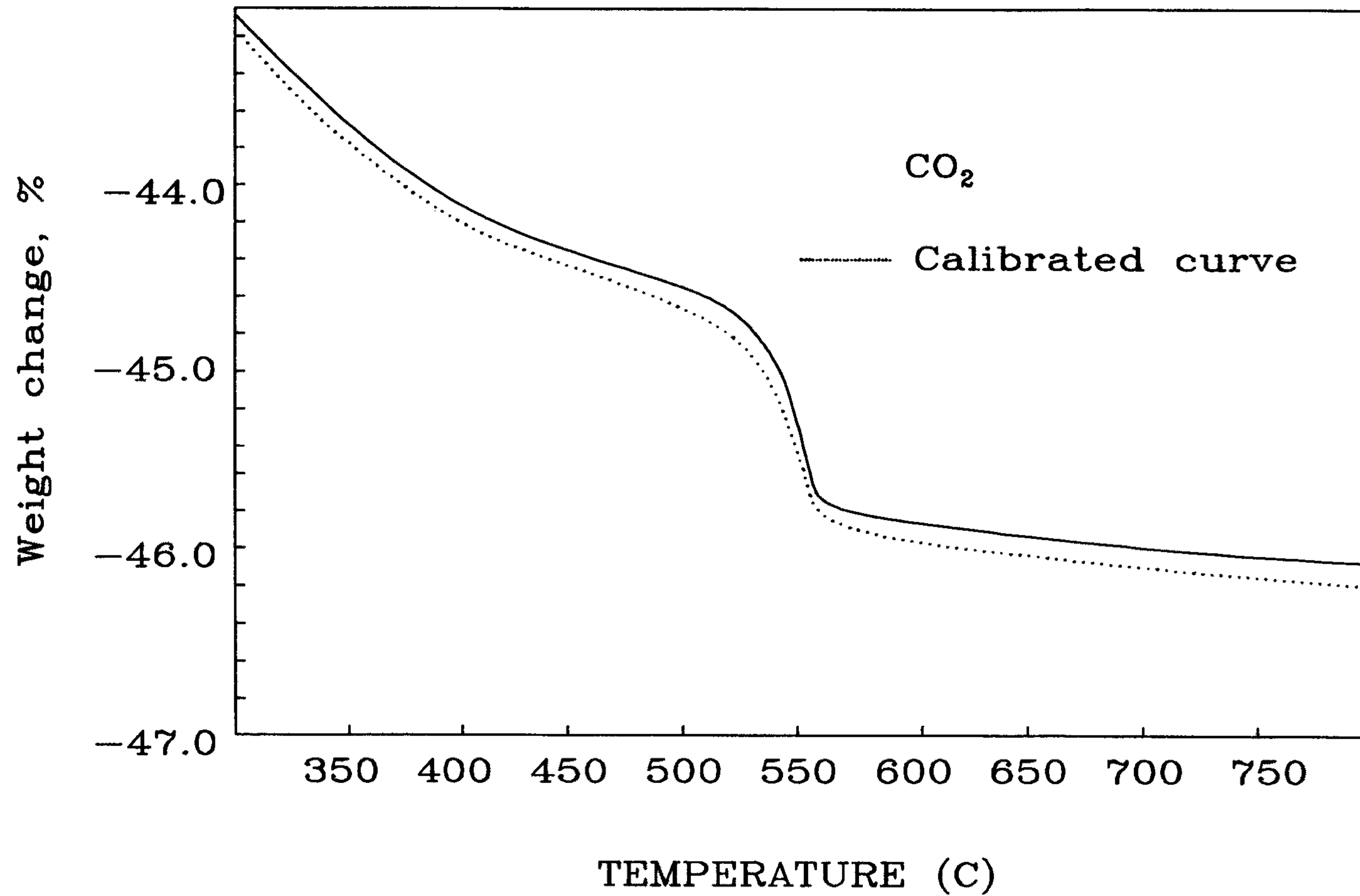


Fig. A1.13 The TG Curve of the Decomposition Reaction of UO_3 to U_3O_8 under the CO_2 Atmosphere and its Calibration Curve

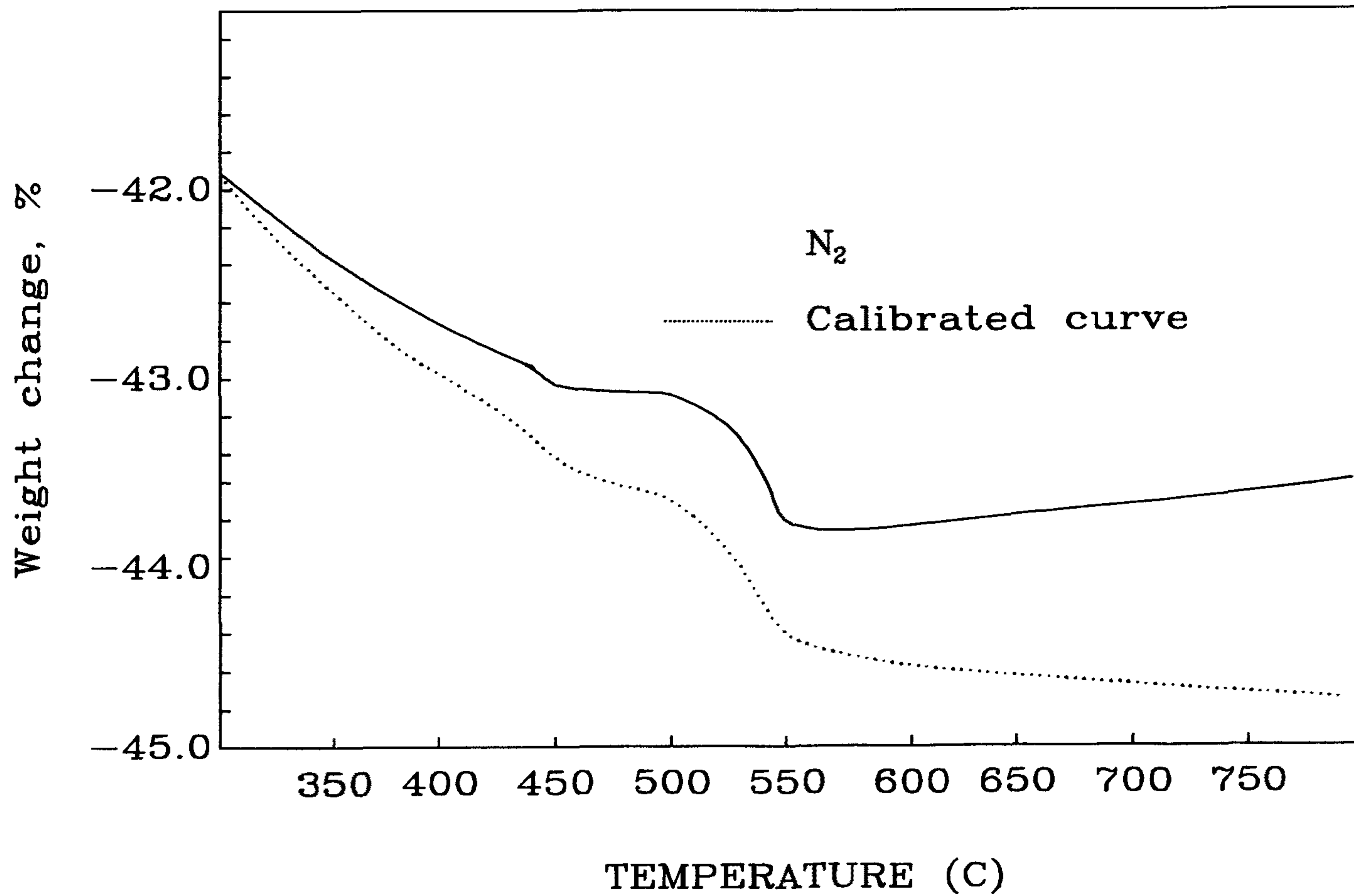


Fig. A1.14 The TG Curve of the Decomposition Reaction of UO_3 to U_3O_8 under the Nitrogen Atmosphere and its Calibration Curve (TG-DTA Rod)

의 열전도도, 기하학적 모양, 분위기 개스등에 영향을 받는다 [A2,A3].

$$\frac{A}{m_s} = S \cdot \Delta H \quad \text{----- (A1.2)}$$

A : 봉우리 넓이

m_s : 시료 무게

S : 감도 계수

ΔH : 반응열

따라서, 측정하고자 하는 system 과 동일 system (분위기 개스, 도가니, sample 량등) 에서 이미 전이열을 정확히 알고 있는 표준물질을 사용하여 감도 계수를 구할 필요가 있다. 본 실험에서는 표준물질로 In, Sn, Pb, Zn, Al 를 사용하여 수소, 질소, 탄산가스 분위기에서 각각 감도 계수를 구하며 Fig. A1.15 에 나타내었다. 참고로 Fig. A1.16 에는 Setaram 에서 제공한 Argon 개스 분위기에서의 감도 계수를 나타내었다.

References

- A1. A. Blazek, Thermal Analysis, Van Nostrand Reinhold Co., N.Y., 1973.
- A2. J. Sestak, Thermophysical properties and solids, Elsevier, M.Y., 1984.
- A3. L.G.Berg and V.P.Egunov, J.Thermal Analysis, 7 (1975) 11.

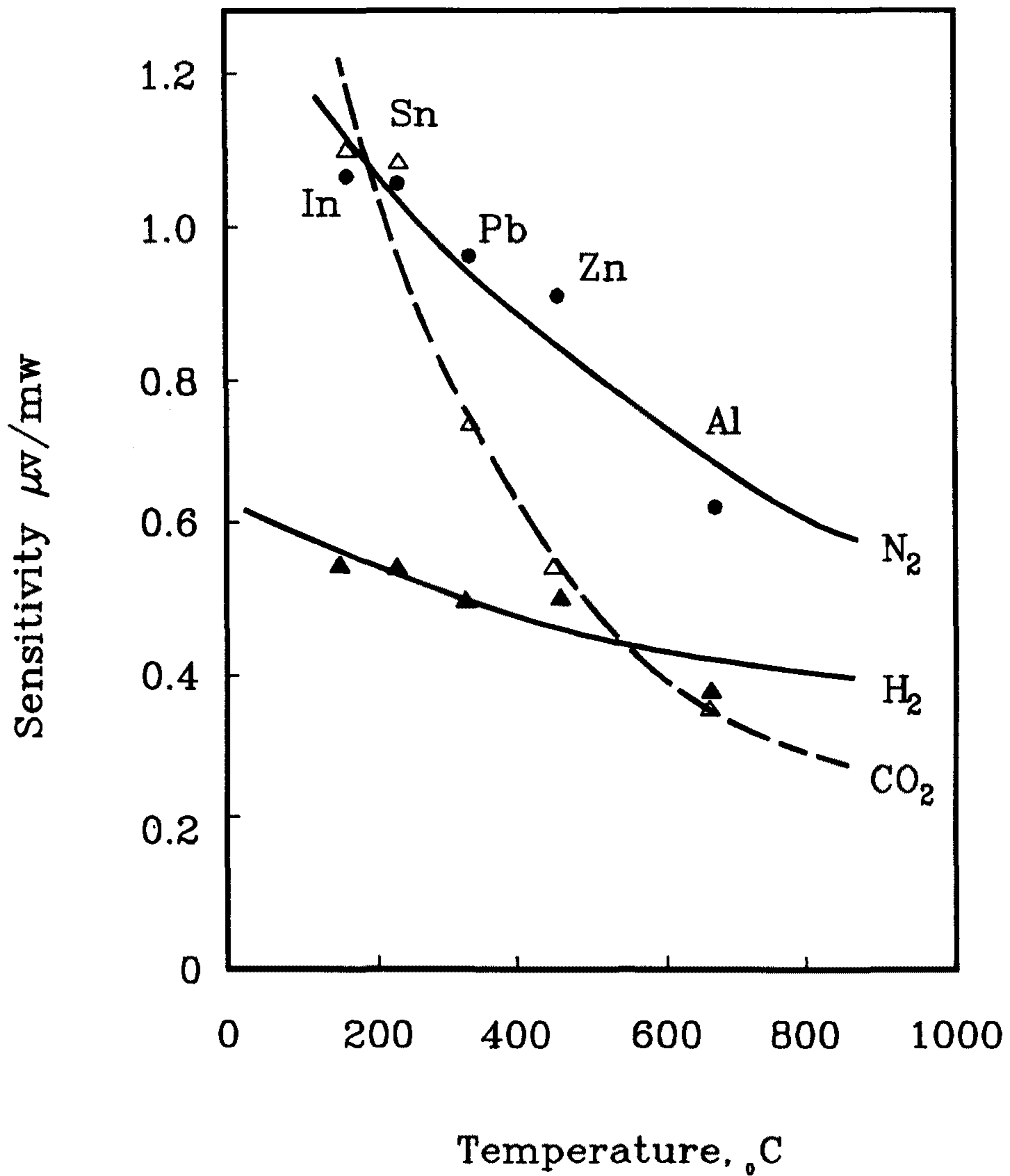


Fig. A1.15 Sensitivity Curves (100 μl Pt Crucible, N_2 , CO_2 , H_2 atmosphere and $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ Scanning Rate)

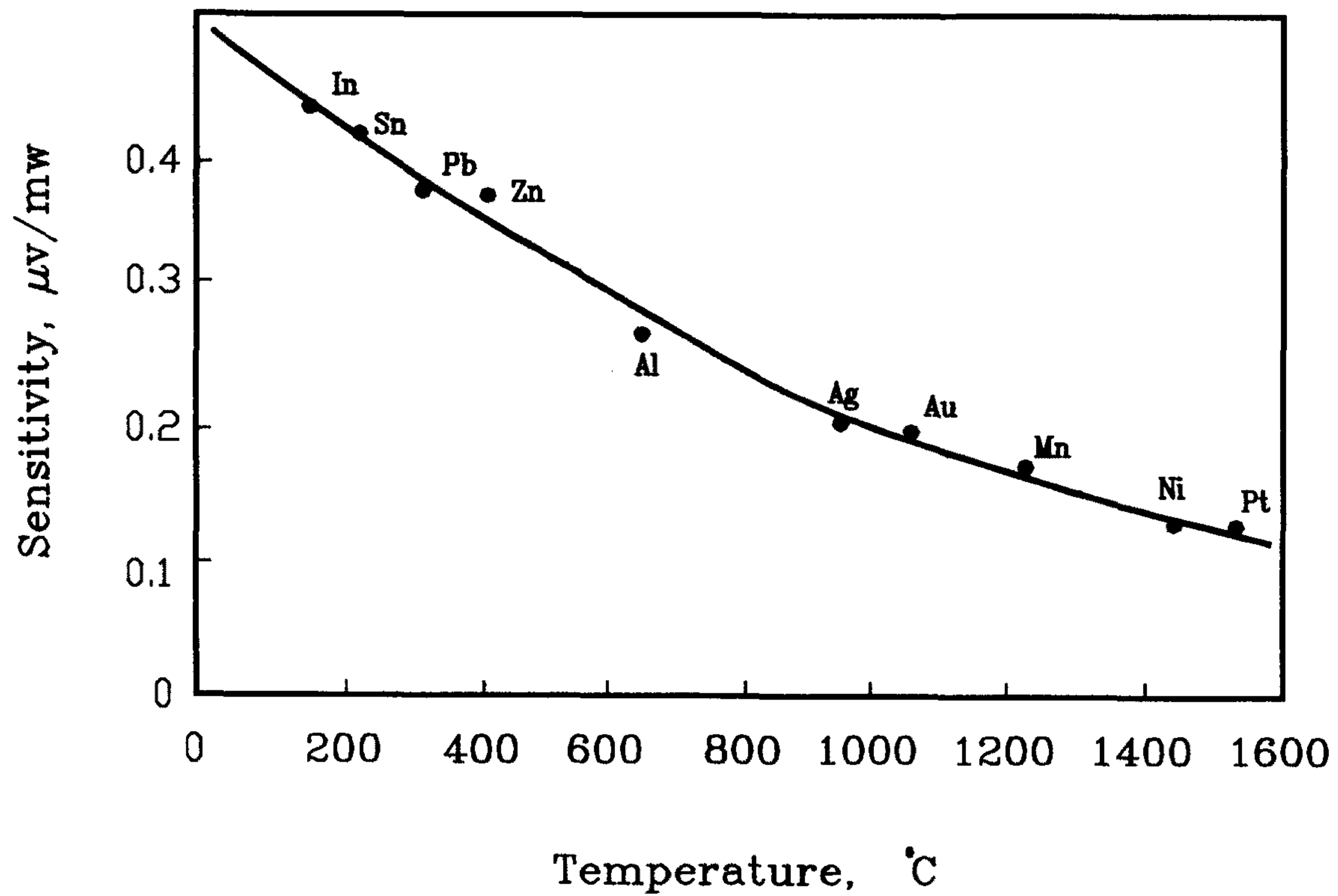


Fig. A1.16 Sensitivity Curve (100 μl Alumina Crucible, Argon Atmosphere and 1 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ Scanning Rate)

부록 제2절 우리나라 정세공정

목 차

1. 중수로 UO_2 분말 분말제조용 UN 용액생산.....	298
가. 맥동탑 특성 연구 및 설계 수행.....	298
나. 맥동탑내 분산상 체류량 자동 측정.....	307
2. 가공에서 발생하는 스크랩 처리.....	312
가. 우라늄 회수 전처리 공정확립 및 개발.....	312
나. 우라늄 스크랩 처리 대체 기술 개발.....	323

표 목 차

Table A2.1	Description of Perforated-plate Extraction Column.....	303
Table A2.2	Operating Variables and Its Range.....	304
Table A2.3	Dimension of the Experimental Column.....	309
Table A2.4	Operating Variables and Experimental Conditions.....	310
Table A2.5	Total Holdup values Measured by DP-cell, Interface Change and Sampling Methods (Frequency = 25 cycles/min).....	311
Table A2.6	The Present Position of Uranium Scrap Generated by Fabri- cation Plant.....	314
Table A2.7	Equilibrium Reduction Potential of Uranium (Eo).....	328

그림 목 차

Fig. A2.1	Concept Diagram of UCPC-1 Code.....	299
Fig. A2.2	Flow Chart of UCPC-1 Code.....	301
Fig. A2.3	Schematic Diagram of Pulsed Perforated-plate Extraction Column.....	302
Fig. A2.4	Comparison between Calculated and Experimental Drop Size Distributions.....	305
Fig. A2.5	Comparison between Calculated and Experimental Uranium Concentration Profiles.....	306
Fig. A2.6	Schematic Diagram of Holdup Measuring System in Pulsed Column.....	308
Fig. A2.7	The Concept Flow Diagram of Uranium Scrap Recovery Process.....	313
Fig. A2.8	DTA Curve of UO_2 Sludge.....	315
Fig. A2.9	TG Curve of UO_2 Sludge.....	316
Fig. A2.10	Pulverized Ratio of UO_2 Pellet vs. Roasting Temperatures (Roasting Time : 60 min, upto 20 Mesh Sieve).....	317
Fig. A2.11	The Change of the weight Gain of UO_2 Pellet According to Calcination Temperature.....	318
Fig. A2.12	The Change of the Weight Gain of UO_2 Sludge According to Calcination Temperature.....	320
Fig. A2.13	Dissolved Fraction of UO_2 Pellet vs. Dissolution Time at 60 °C.....	321

- Fig. A2.14 Reaction Constant vs. Reaction Surface Area.....
- Fig. A2.15 Dissolved Fraction of Roasted Uranium Scrap vs. Dissolution Time at 30 °C.....
- Fig. A2.16 Dissolved Fraction of Roasted Uranium Scrap vs. Dissolution Time (Initial Nitric Acid Conc. : 2.1 M).....
- Fig. A2.17 Schematic Diagram of Experiment.....
- Fig. A2.18 Effect of HNO₃ concentration on the current Potential Curve at 0.1 N N₂O₄.....
- Fig. A2.19 Effect of Uranium Concentration on the Current Potential Curve.....
- Fig. A2.20 Calculated Value vs. Experimental Value for the Tafel Constant A_u for U Reduction.....
- Fig. A2.21 Effect of the Mole Ratio of Oxalic Acid to Uranium on Recovery Yield at 0.5 M Nitric Acid.....
- Fig. A2.22 Effect of Oxidation State on Purification.....
- Fig. A2.23 The Recommended Process Diagram for Uranium Recovery

1. 중수로 UO₂ 분말 제조용 UN 용액 생산 (100톤 UO₂/yr) 을 위한 기술 지원

가. 맥동 추출탑 설계용 Computer code 개발

• UCPC Model 의 장점

- 맥동 추출탑 내부의 실제 현상에 보다 가까운 가정을 사용
 - 1) 물질전달 계수는 분산상의 액적 크기와 수용상내 물질의 농도의 함수
 - 2) 축 방향 분산상 체류량과 액적 평균 크기는 높이의 함수이다.
- 용질 농도 분포를 양함수의 해로 구함으로서 효과적으로 탑높이 결정
- 간단한 기초 실험 결과 (단일 액적관에서 액적의 속도, 물질 전달 계수, 액적 크기별 생성 확률 실험) 적용 → 용질 농도 분포, 요구 높이 계산

• UCPC-1 코드 묘사 방법

- 코드 개념도 (Fig.A2.1)
- 맥동탑 내부의 농도 분포, 맥동탑 높이 결정에 필요한 변수

연속상과 분산상의 접촉시간
물질 전달 계면적
축방향 분산 계수
물질 전달 계수

- 연속상과 분산상의 접촉시간

연속상의 선속도 ← 공탑속도, 분산상 체류량으로 부터 계산
분산상의 상승 혹은 하강 속도 ← 단일 액적관에서 실험

- 물질 전달 계면적
 - ┌ 분산상 체류량
 - └ Sauter mean 액적 크기
- 축방향 분산 계수
- 물질 전달 계수

$$Kod = 3.272 \times 10^{-3} \times d_i^{0.701} \times d_i^{0.052}$$

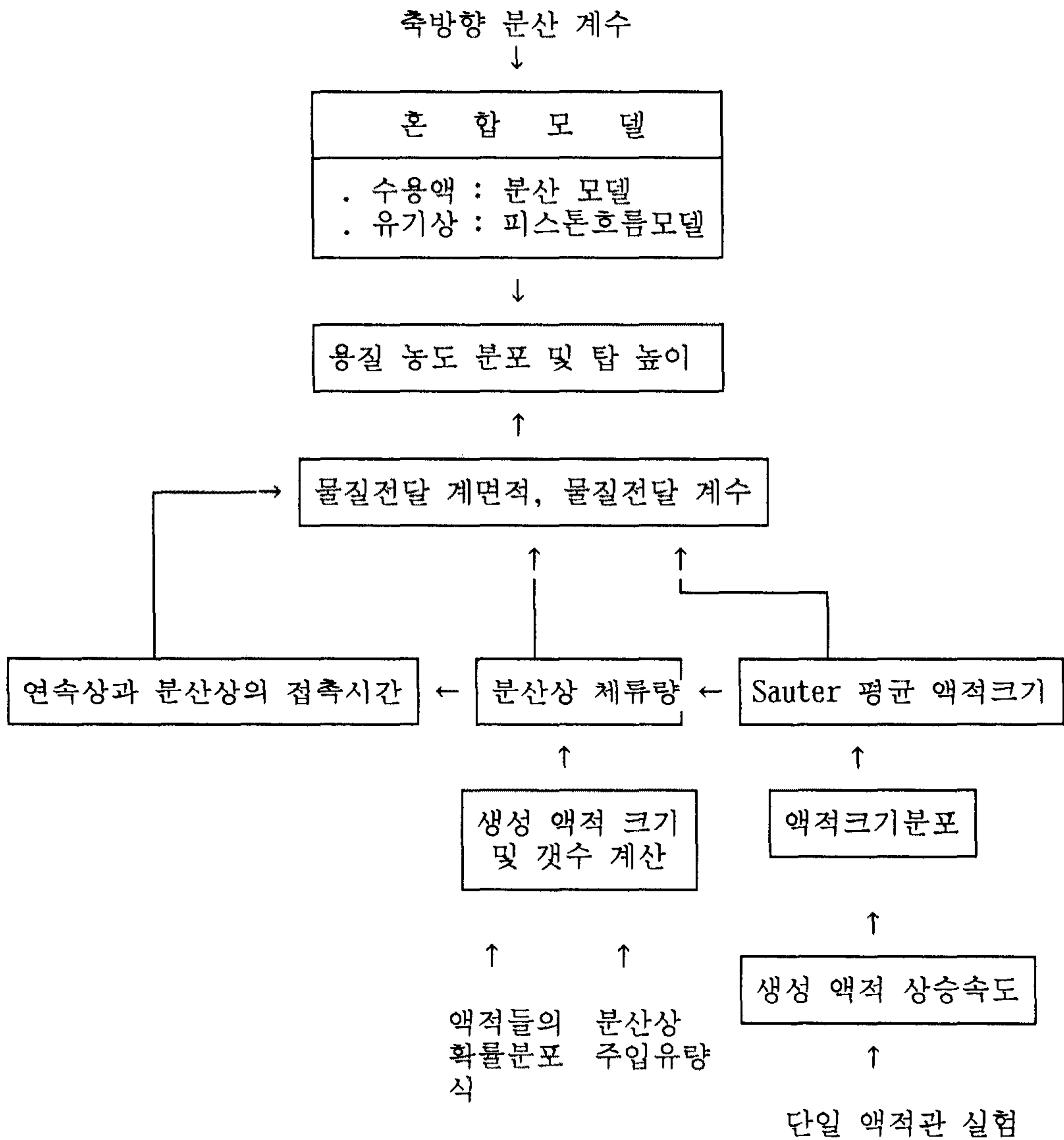
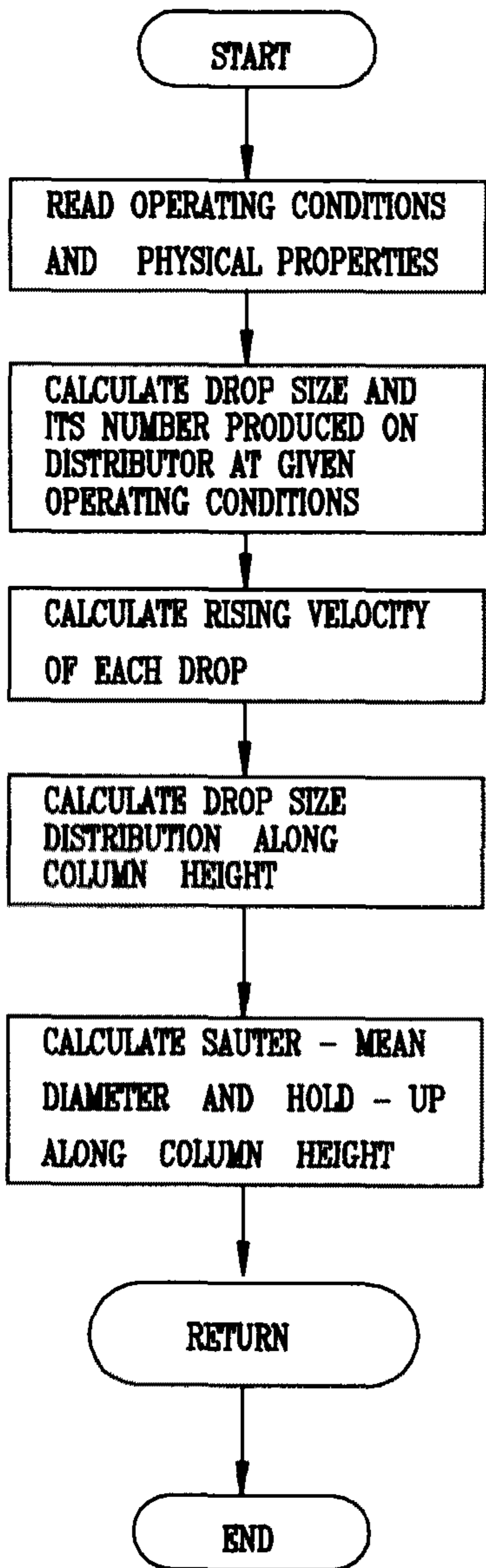
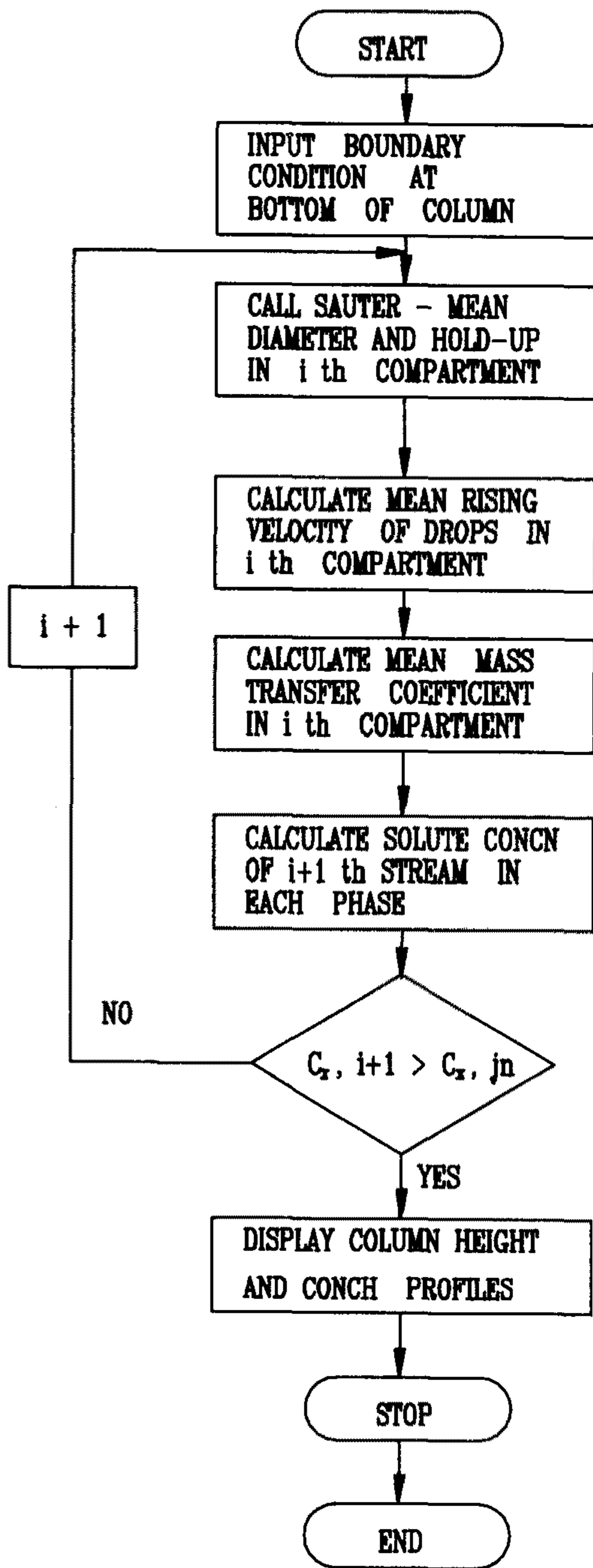


Fig.A2.1 Concept Diagram of UCPC-1 Code

- 측방향 분산상 체류량, 액적 분포 계산 방법 (Fig.A2.2)
 - 1) 분배기에서 생성될 수 있는 액적들의 확률 분포식과 분산상 주입유량 → 생성 액적 크기 및 갯수 계산
 - 2) 단일 액적관 실험식 → 생성 액적 상승 속도
 - 3) 액적 상승 속도에 따른 액적 크기 분포 계산
 - 4) Sauter 평균 크기 및 체류량 계산
- 측방향 우라늄 농도 분포 계산 (Fig.A2.2)
 - 1) i 번째 compartment 의 sauter 평균크기와 체류량 호출
 - 2) i 번째 compartment 의 평균 액적 상승 속도 계산
 - 3) i 번째 compartment 의 평균 물질 전달 계수 계산
 - 4) i+1 번째 compartment 의 용질 농도 계산
 - 5) i 를 1 만큼 증가시켜 경계조건을 만족시킬때 까지 계산
 - 6) 탑높이와 용질 농도 표시
- UCPC-1 코드 검정 및 평가
 - 실험 장치 및 방법
 - 실험 장치도 (Fig.A2.3)
 - 맥동 추출탑 제원 (Table A2.1) 실험조건 (Table A2.2)
 - 액적 크기 분포 검토 (Fig.A2.4)
 - 사진 촬영에 의해 측정된 실험치와 UCPC-1 코드의 계산값 비교
 - : 잘 일치
 - 탑 높이에 따른 수용상 우라늄 농도 비교 (Fig.A2.5)
 - 계산치와 실험치 잘 일치 : UCPC-1 코드의 타당성 입증

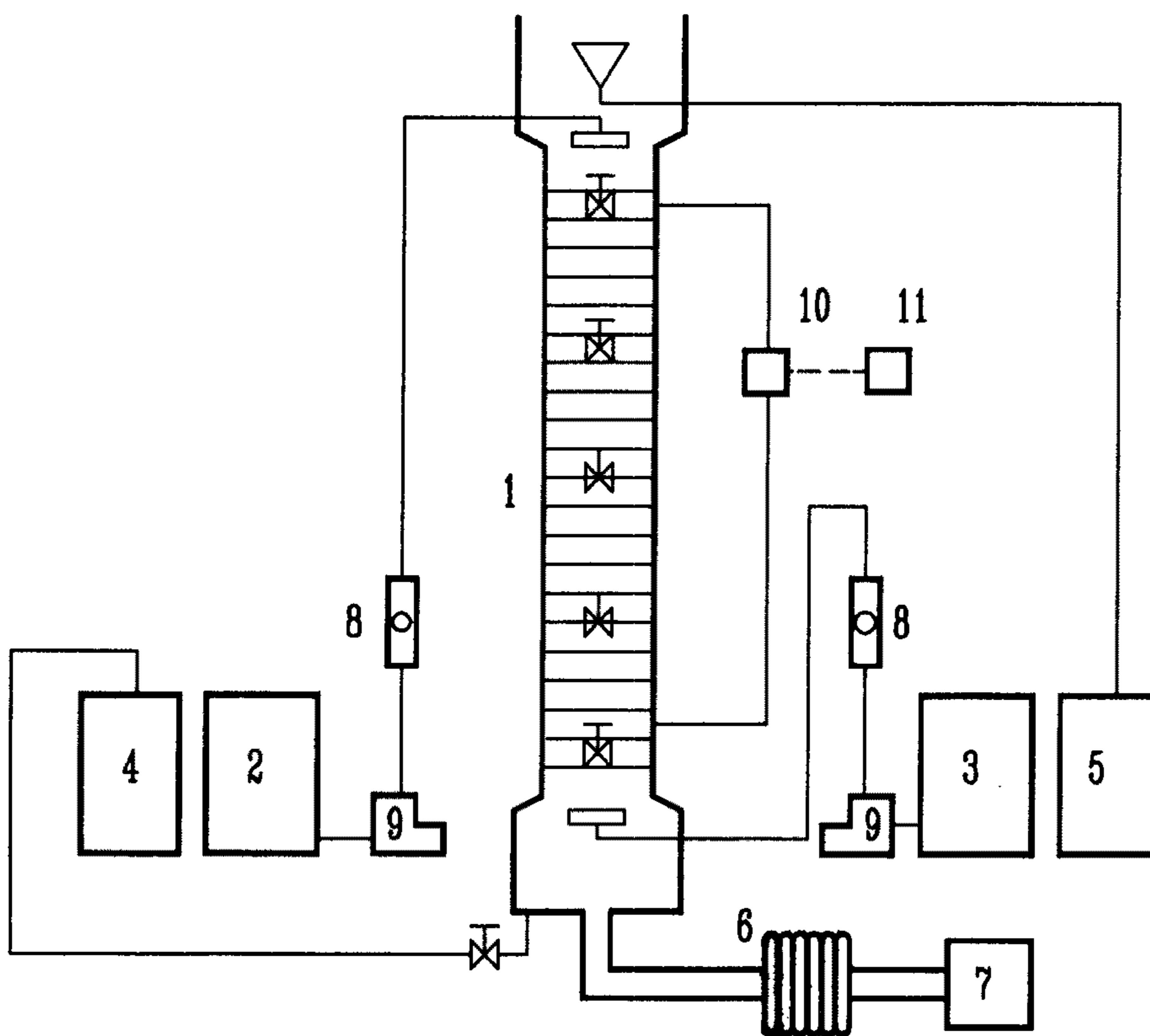


Flow chart for calculation of sauter - mean diameter and hold - up



Flow chart for calculation of concentration profile

Fig. A2.2 Flow Chart of UCPC-1 Code



- | | |
|---|------------------------------|
| 1. 6.5 cm 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. Rtameter | 11. Recorder |
| 10. D/P cell | |

Fig. A2.3 Schematic Diagram of Pulsed Perforated-plate Extraction Column

Table A2.1 Dimension of the Experimental Column

Description	Material	Dimension
Main body	Pyrex glass	
- inside diameter		46.0 mm
- outside diameter		51.0 mm
- effective height		3,000 mm 6,000 mm
Plates	SUS 304	
- spacing of plates		25 mm
- spacing of grouped plates		500 mm
- plate thickness		1.0 mm
- free area		30 %
Pulse leg	Pyrex glass	
- inside diameter		25 mm
- outside diameter		28 mm

Table A2.2 Operating Variables and Experimental Conditions

System and variables	Material and range
Continuous phase	Demineralized water
Dispersed phase	40 % T.B.P.
Pulse velocity range	0.46 ~ 7.23 cm/sec
Continuous flow rate	100 ml/min
Dispersed phase flow rate	100 ~ 500 ml/min
Recorder chart speed	2 cm/min
DP-cell calibration range	2,550 ~ 3,000 mmH ₂ O

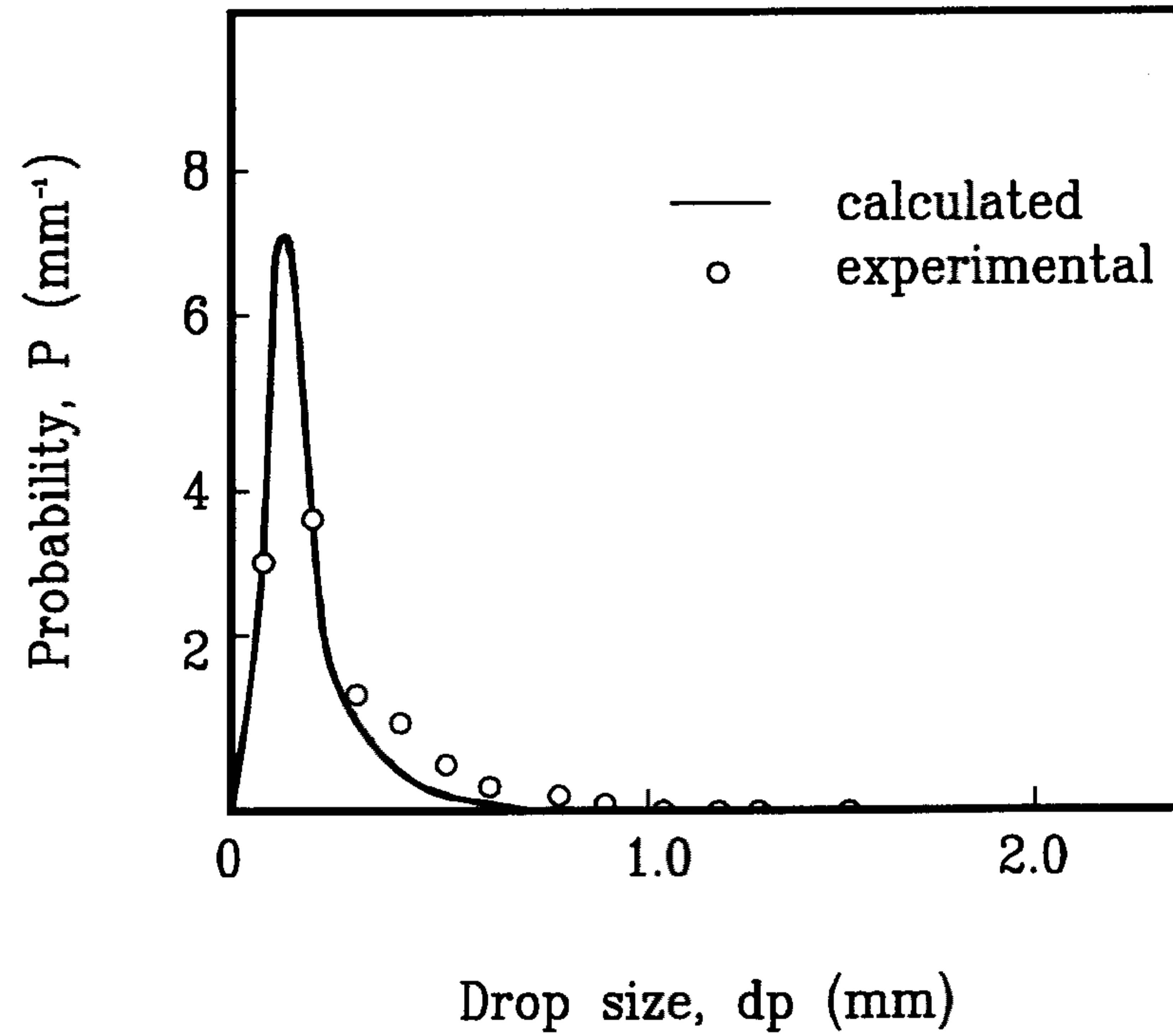


Fig. A2.4 Comparison between Calculated and Experimental Drop Size Distributions

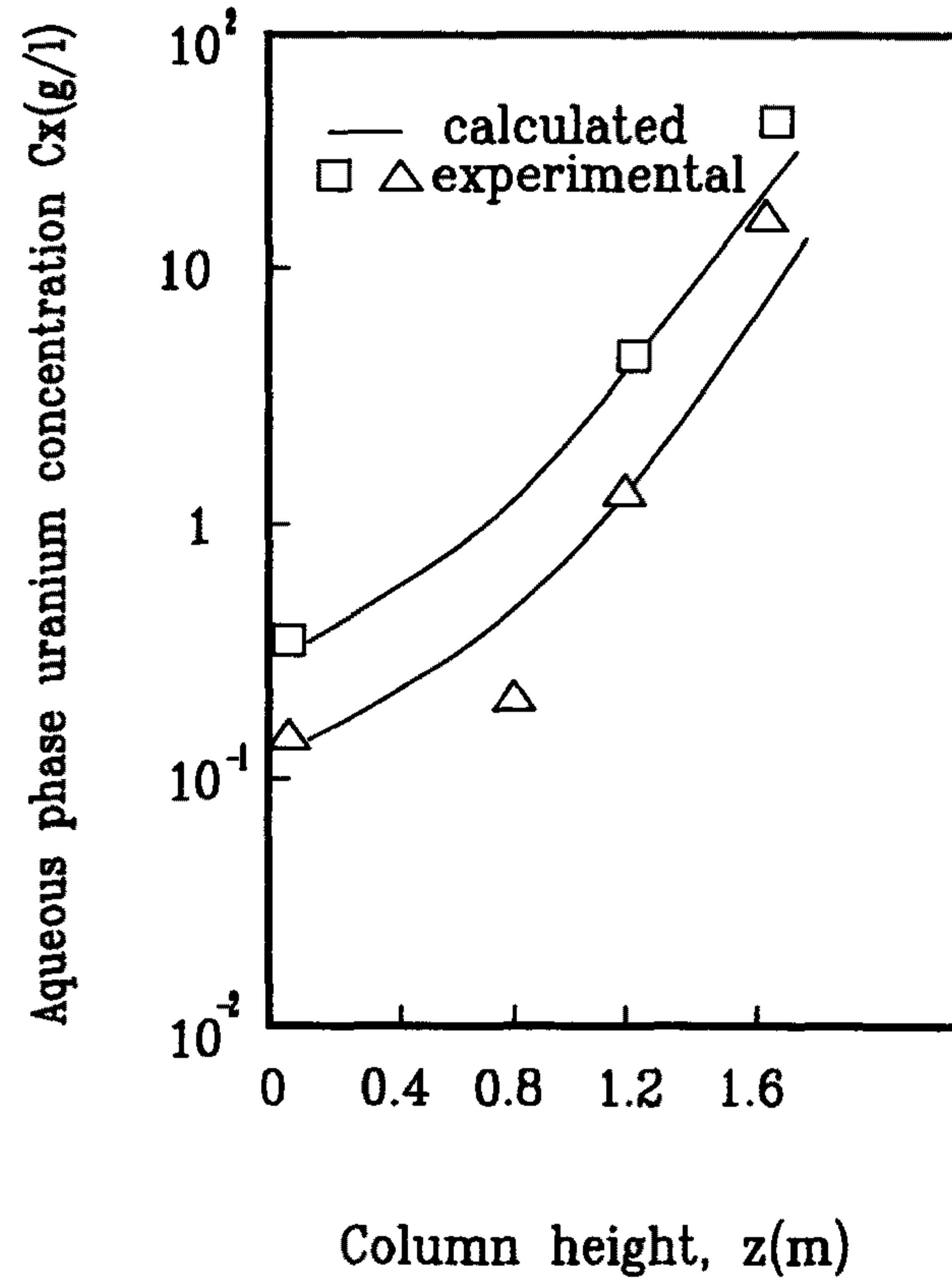


Fig. A2.5 Comparison between Calculated and Experimental Uranium Concentration Profiles

1.2. 맥동탐내 분산상 체류량 자동 측정

- 연구 목적

조업시 맥동탐내의 이상유무 신속파악, 조업 변수 변화에 따른 운전 적응 능력 향상

- 분산상 체류량의 중요성

액적 크기 및 분포와 더불어 물질전달 계면적 예측
넘침 현상과 역 혼합을 예측

- 실험 장치 및 방법

- 맥동탐내의 체류량 자동 측정 시스템 개략도 (Fig.A2.6)
- 맥동탐 제원 (Tab1 A2.3), 삼중다공판형
- 실험 조건 (Table A2.4)

- 실험 결과 및 고찰

- DPT (Differential Pressure Transducer) 법, 시료채취법, 계면 변화법으로 측정한 값 비교 (Table A2.5)
- DPT 를 이용하는 체류량 측정 방법
체류량이 낮은 범위에서는 오차가 크나 실제 변환 시설, 조업 범위에서는 잘 일치
분산상의 조업 정상 상태 여부 연속적 감시 가능
- 시료 채취법 : 경제적, 시료 측정자의 오차로 인한 실제값과 차이
가능성 큼
- DPT 법을 이용 다음 내용을 수행
Slip velocity 와 분산상 체류량의 관계
맥동 속도 공탐속도가 체류량에 미치는 영향
맥동탐의 특성속도를 pulse 속도, 분산상 공탐속도로 상관식 제시

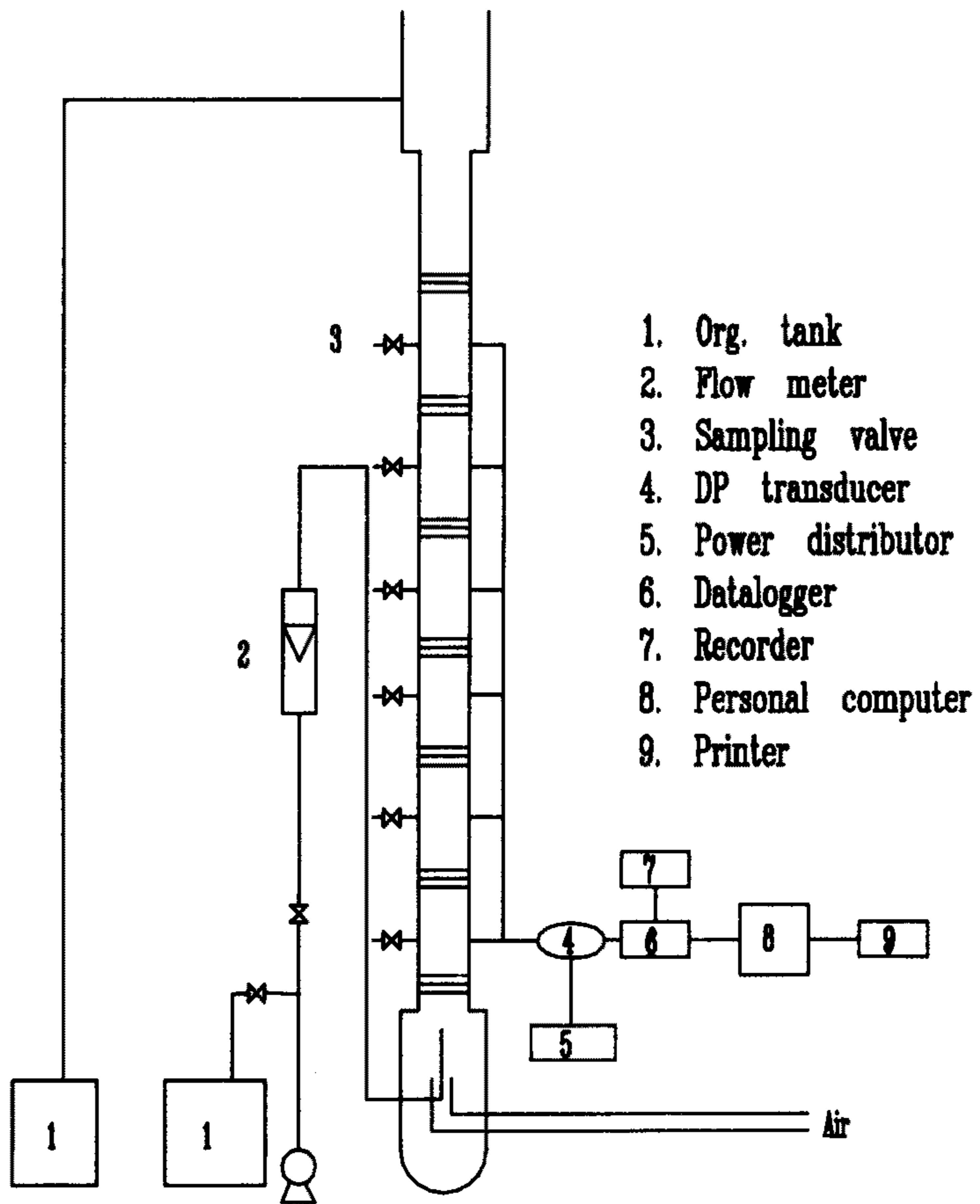


Fig. A2.6 Schematic Diagram of Holdup Measuring System in Pulsed Column

Table A2.3 Description of Perforated Plate Extraction Column

Table A2.4 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	49.95 ~ 210.14
Acidity of Aq. phase	N	3
Organic phase		30 %TBP + 70 %-Dodecane

Table A2.5 Total Holdup Values Measured by DP-cell, Interface Change and Sampling Methods (Frequency = 25 cycles/min)

pulse velocity (cm/min)	Org. Phase Flowrate (cc/min)	Holdup (%)			Comment
		DPT method	Interface change	Sampling	
	100	2.1	4.1	5.5	
	200	5.8	7.4	6.7	
	300	9.0	10.3	7.6	
	400	11.8	15.0	15.0	
	500	19.4	21.1	15.5	
	100	2.8	4.2	5.4	
	200	6.3	7.3	6.5	
	300	11.4	12.3	12.6	
	400	16.0	17.2	16.2	
	500	22.0	22.8	21.7	
	100	5.6	5.1	7.7	
	200	9.6	9.1	12.2	
	300	15.0	16.7	19.0	
	400	25.0	23.2	25.3	
	500	38.9	34.3	38.4	
	100	6.3	6.9	7.5	
	200	10.4	12.3	12.0	
	300	16.7	16.9	14.9	
	400	27.8	24.9	27.1	
	500	36.8	38.3	41.5	
	100	6.3	7.6	8.2	
	200	13.9	14.6	12.2	
	300	20.1	21.7	19.3	
	400	27.1	33	27.2	
	500	41.7	42.9	45.0	
	100	7.0	8.3	9.4	
	200	15.3	16.6	14.0	
	300	24.3	23.7	19.8	
	400	47.2	46.9	41.5	
	500	54.2	52.0	52.3	

2. 가공에서 발생하는 Scrap 처리

가. 용매 추출을 이용한 scrap 처리 기술 개발

- 우라늄 회수 공정 개념도 (Fig.A2.7)
용해속도 향상을 위해 배소 공정 필요
- dirty scrap 의 분류와 발생량 (Table A2.6)
- 배소 특성
 - TG 와 DTA 사용 (듀폰사 9900)
공기 분위기, 유량 50 cc/ml, 가열 속도 10 °C/min
 - 등온 배소 실험, muffle furnace, 300~800 °C
 - UO₂ sludge 의 DTA 곡선 (Fig.A2.8) TG 곡선 (Fig.A2.9)
 - . 산화 초기 무게 감소 : 수분과 휘발성 물질의 증발
 - . 180 °C ~ 380 °C : UO₂ → U₄O₉
 - . 380 °C ~ 520 °C : U₄O₉ → U₃O₈
 - UO₂ pellet 의 등온 실험
 - . 분말화 경향 (Fig.A2.10)
최적화 온도 450~500 °C
 - . 시간에 따른 반응정도 (Fig.A2.11)
500, 600, 700 °C 거의 동일
 - . 최적 산화 조건
500 °C, 산화 시간 6시간

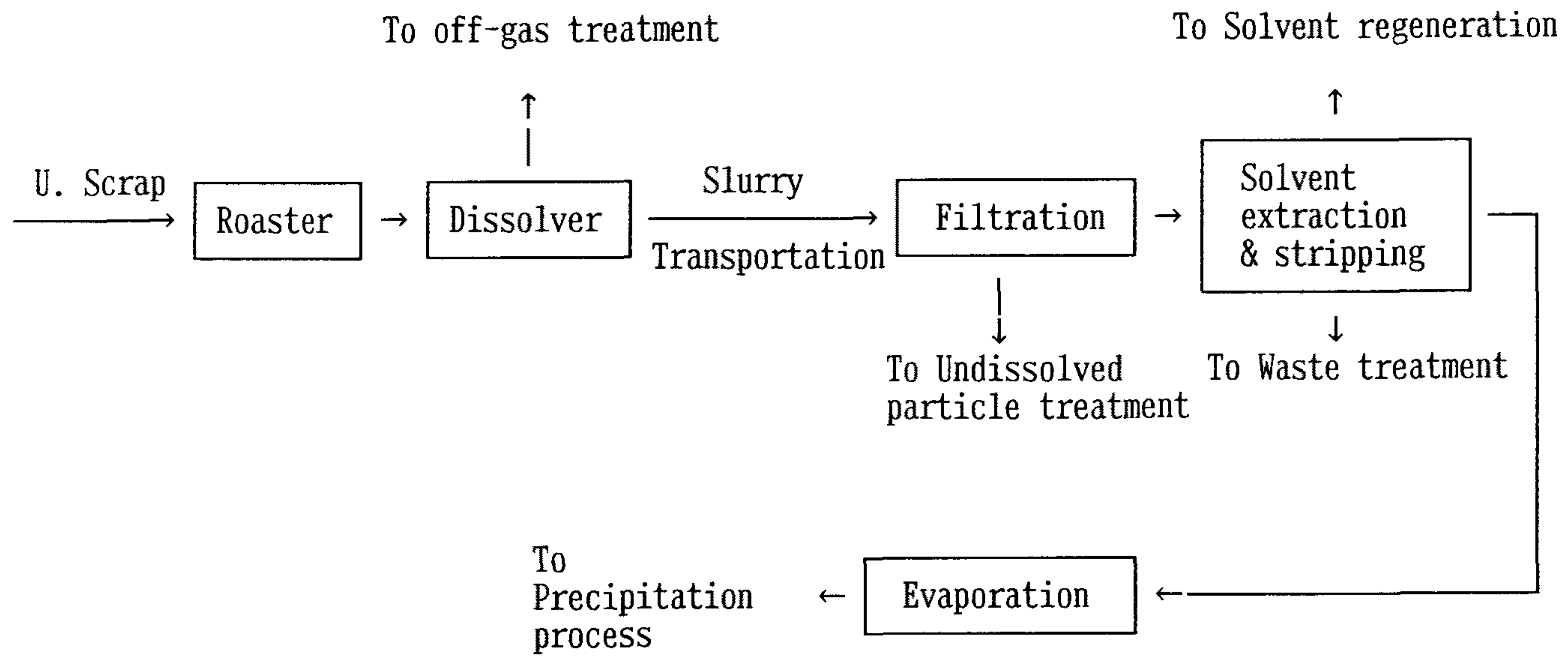


Fig. A2.7 The Concept Flow Diagram of Uranium Scrap Recovery Process

Table A2.6 The Present Position of Uranium Scrap Generated by Fabrication Plant

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

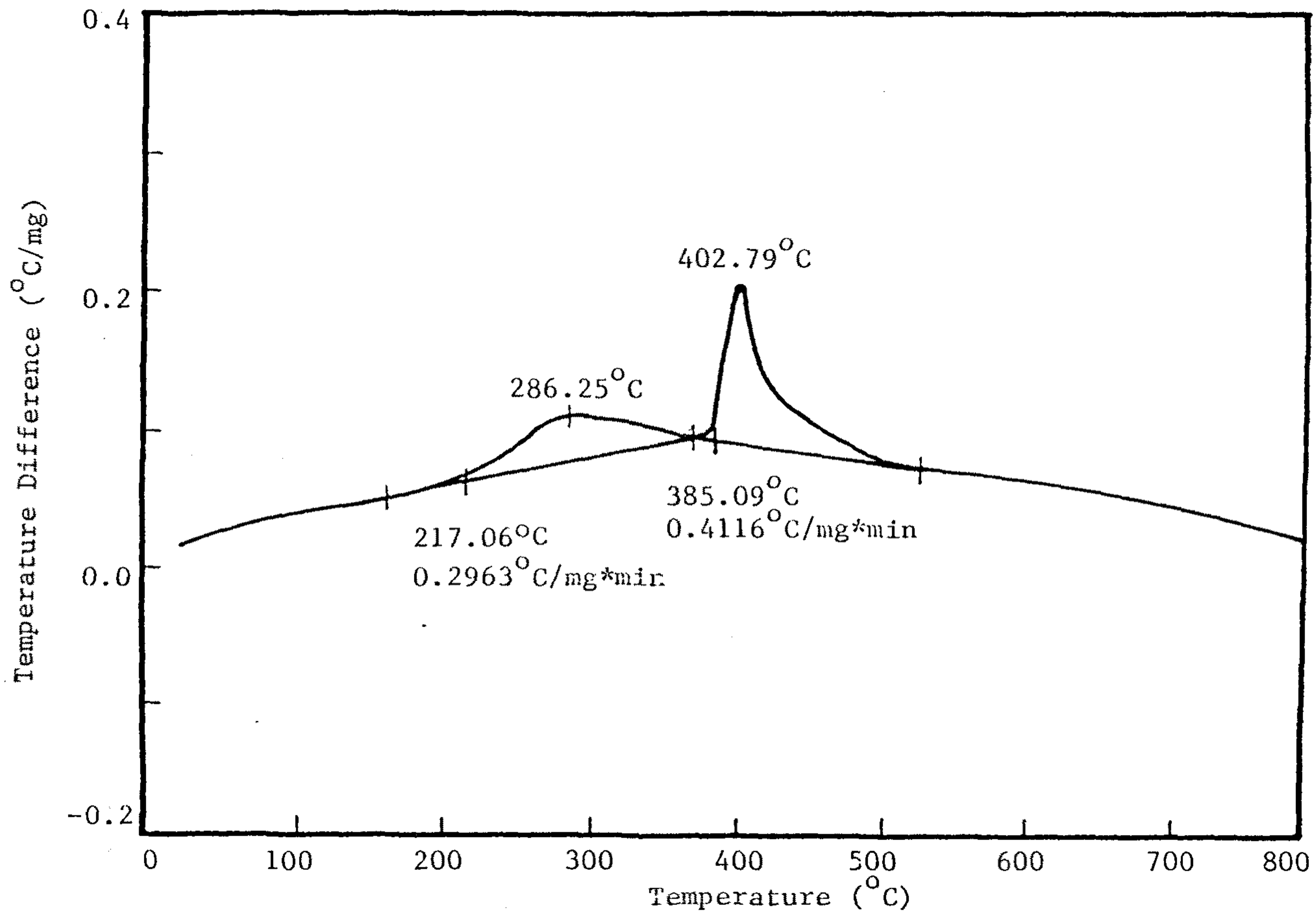


Fig. A2.8 DTA Curve of UO₂ Sludge

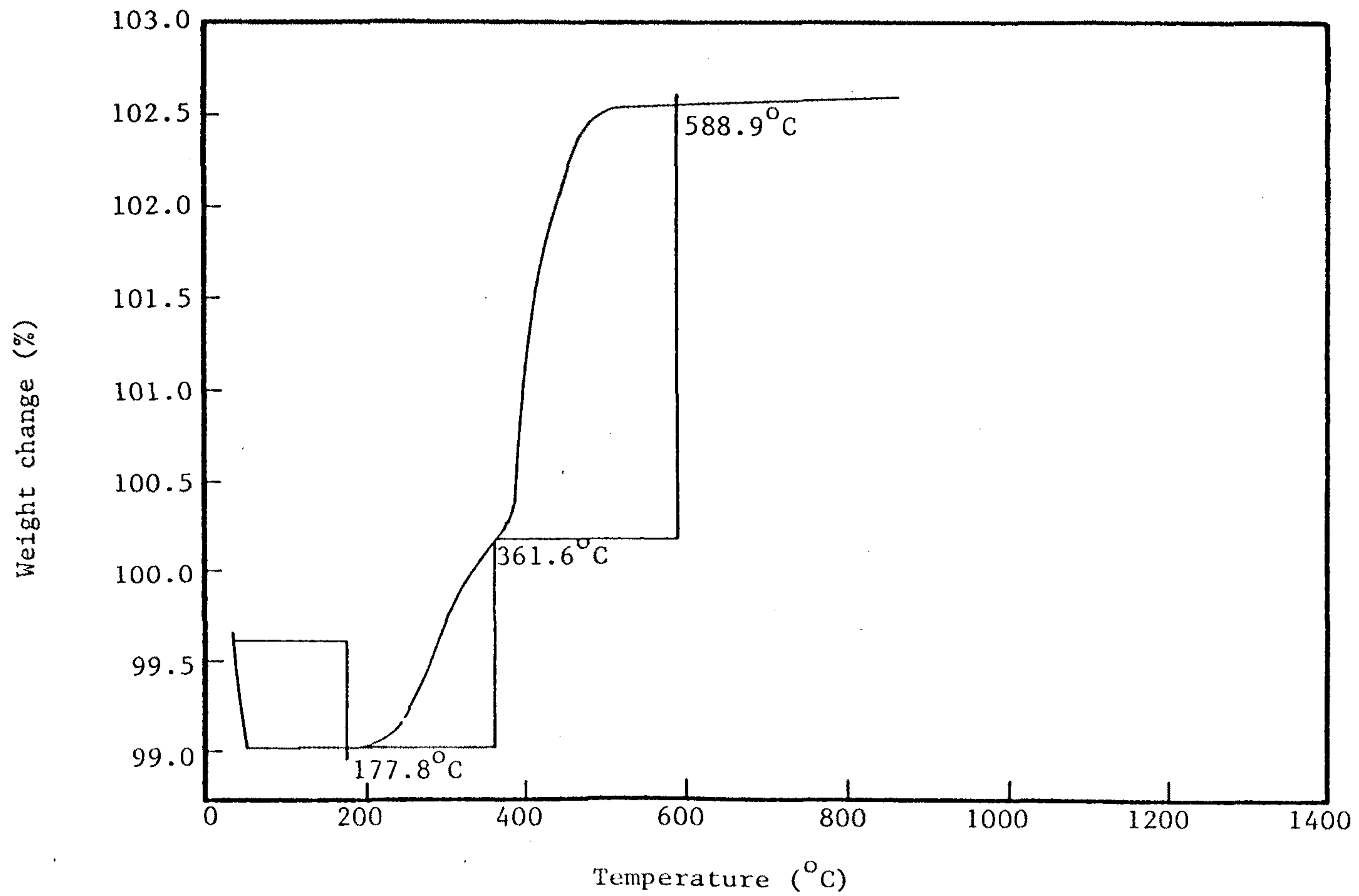


Fig. A2.9 TG Curve of UO₂ Sludge

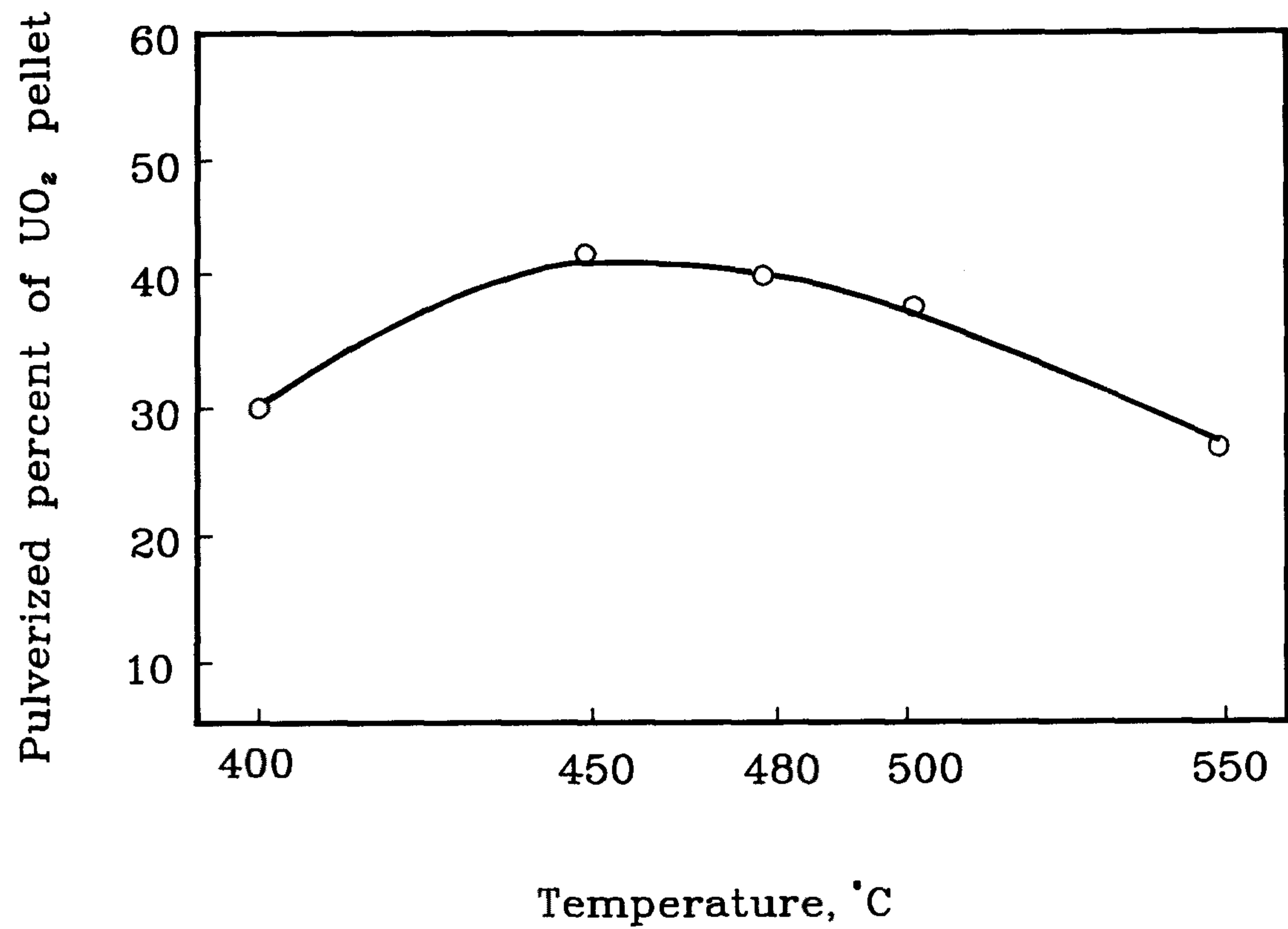


Fig. A2.10 Pulverized Ratio of UO₂ Pellet vs. Roasting Temperatures (Roasting Time : 60 min, upto 20 Mesh Sieve)

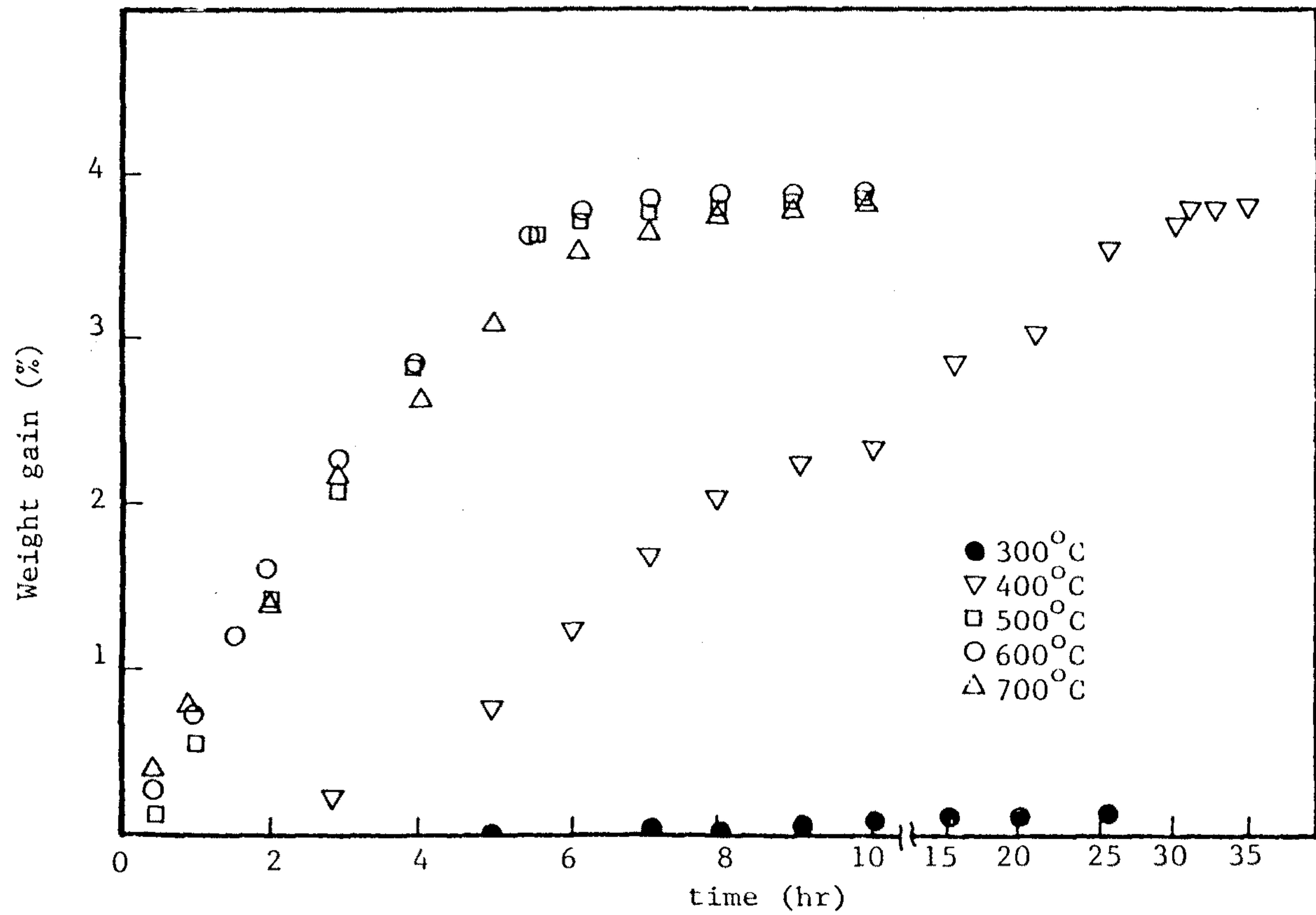


Fig. A2.11 The Change of the weight Gain of UO₂ Pellet According to Calcination Temperature

- UO₂ sludge 의 등은 실험
 - . 시간에 따른 반응 정도 (Fig.A2.12)
 - 500, 600 °C 거의 동일
 - . 최적 배소 조건
 - 500 °C, 배소시간 8 시간
 - 비표면적 0.66 m² /g → 1.75 m² /g 으로 증가

 - 상업용 배소로 및 산화로 설계
 - 배소로 (UO₂ sludge 처리용)
 - 처리량 : 최대 100 Kg/B, 1 batch : 8시간
 - type : muffle furnace
 - 산화로 (UO₂ pellet 처리용)
 - 처리량 : 최대 70 Kg/B, 1 batch : 6시간
 - type : Rotating tray type furnace

 - 용해 특성
 - UO₂ pellet 의 용해 특성
 - . 60 °C 에서 용해분율 대 시간 (Fig.A2.13)
 - . 용해분율 대 질산농도 (Fig.A2.14)
 - . 질산농도 대 반응표면적 (Fig.A2.14)
 - . 반응속도식
- $$\frac{dx}{dt} = 2.9 \times 10^{-4} C^{\text{HNO}_3 1.2} S^{1.1}$$
- . 초기 질산농도가 증가할 수록 온도가 증가할 수록 반응속도 증가

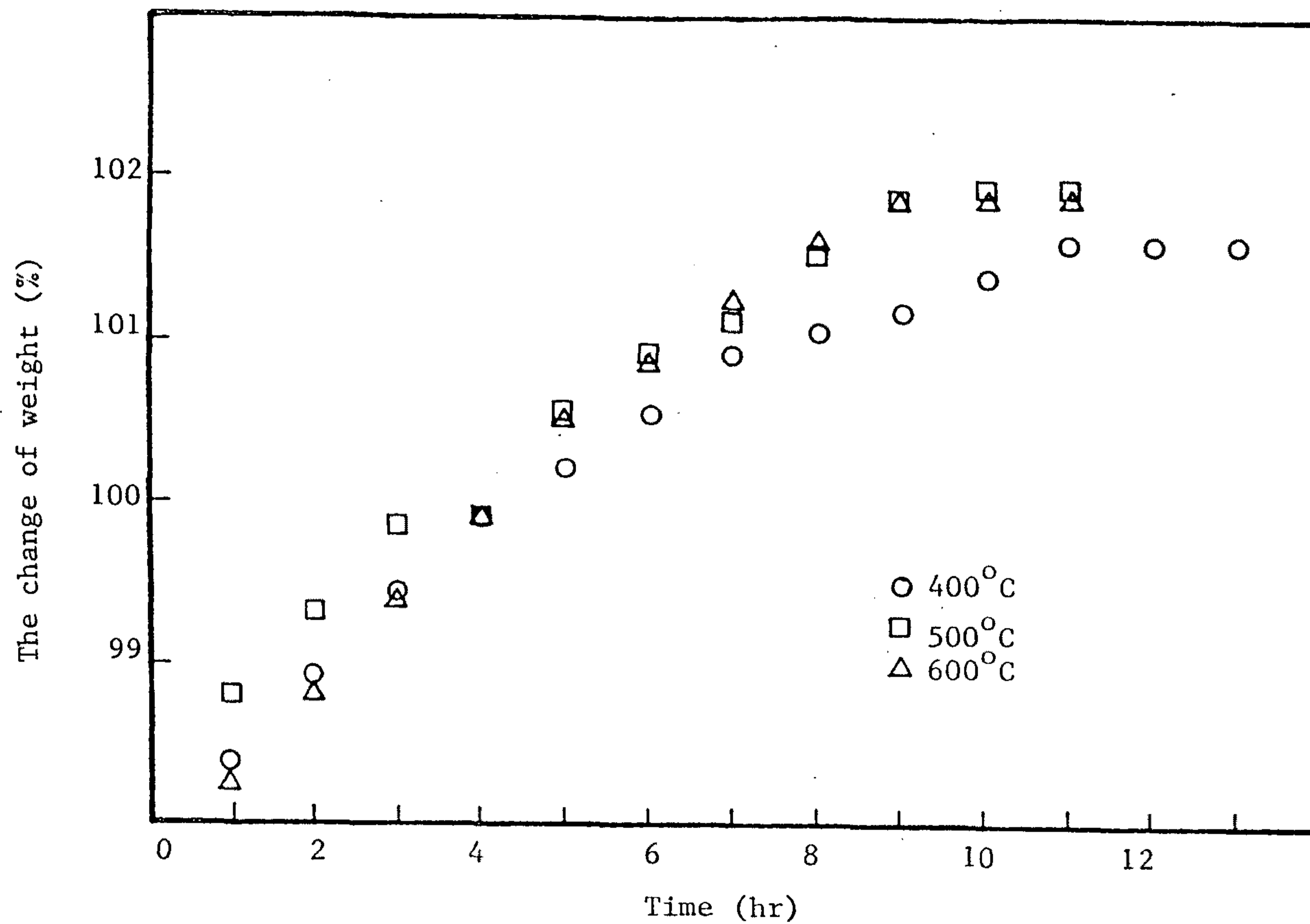


Fig. A2.12 The Change of the Weight Gain of UO_2 Sludge According to Calcination Temperature

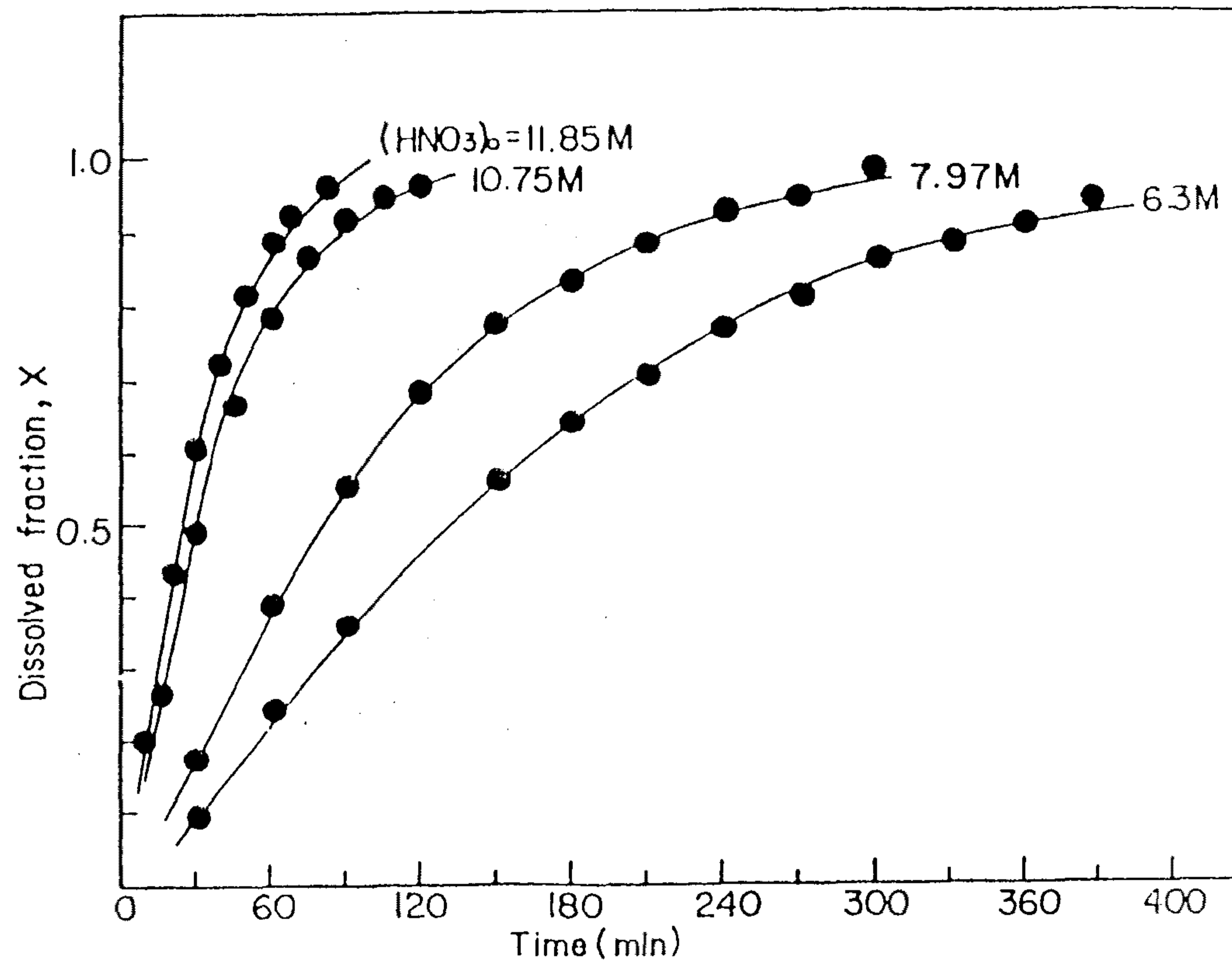


Fig A2.13 Dissolved Fraction of UO_2 Pellet vs. Dissolution Time at 60°C

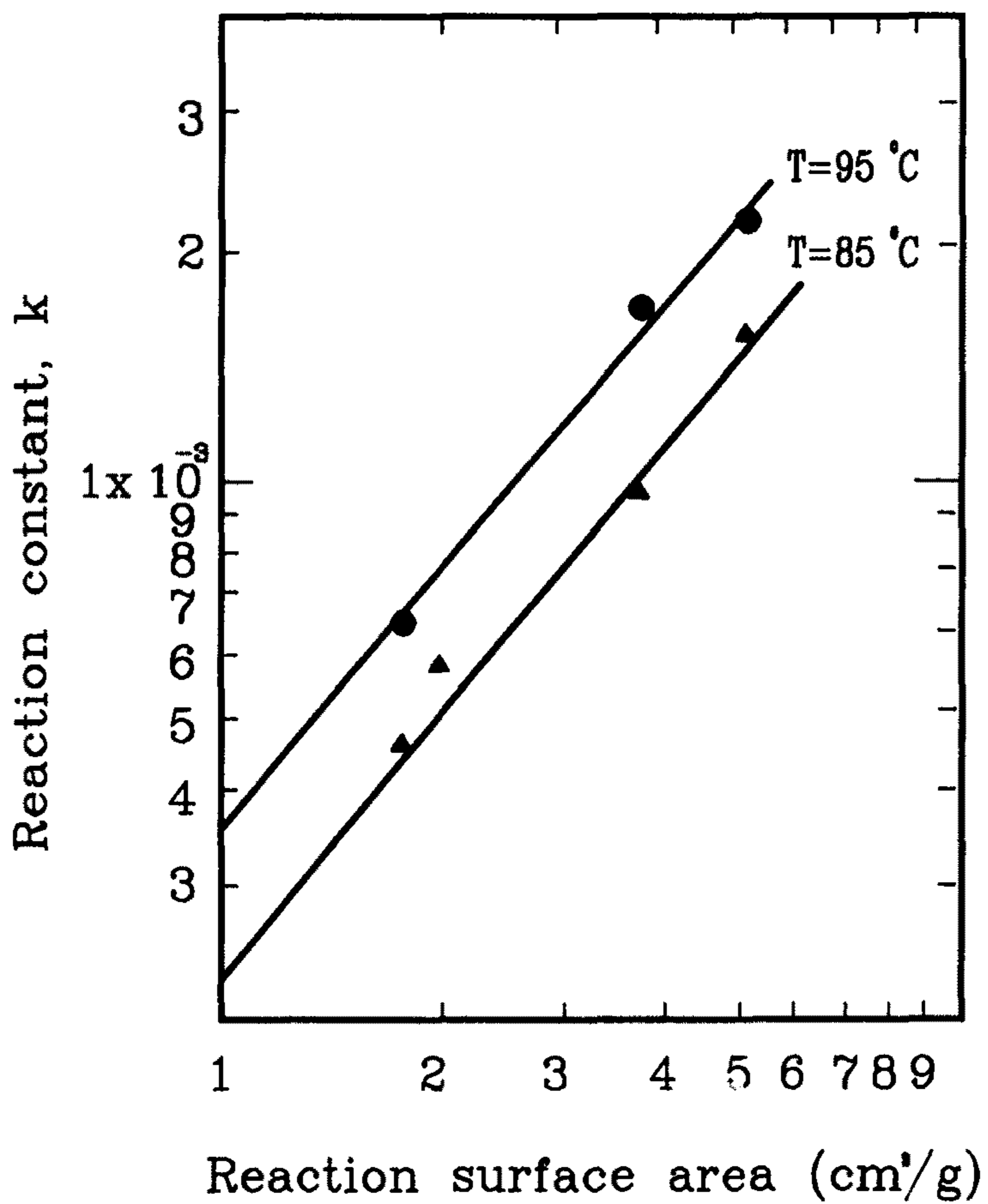


Fig. A2.14 Reaction Constant vs. Reaction Surface Area

- 배소된 UO_2 scrap 용해
 - . 30 °C 에서 용해 분율 대 시간 (Fig.A2.15)
 - . pellet 에 비하여 10배 이상 빠름
 - . 초기 질산 농도가 증가할 수록 온도가 증가할 수록 반응속도 증가 (Fig.A2.16)

나. 우라늄 스크랩 회수 대체공정 개발

- 기존의 용매 추출법은 향후 핵연료 가공 기술 향상에 따라 예상되는 소량의 우라늄 스크랩일 경우 비경제적
- 처리 규모에 보다 유연한 새로운 스크랩 회수 공정 제안 : 침전-결정화법

- 전기 화학적 방법에 의한 $HNO_3-UO_2(NO_3)_2$ 계에서 우라늄 환원

- 우라늄 4 가가 6 가에 비해 회수율이 높기 때문에 6 가를 4 가로 환원할 필요
- 우라늄 6 가화 질산의 환원 반응 검토

U (IV) 의 안정제인 hydrazine 이 있으면 물 보다 낮은 전위에서 쉽게 산화되어 전자를 생성 + 극에 전자 공급

→ 불균등화 반응 방지

- 전기 환원 공정의 조업 변수 즉 물리적, 화학적, 전기 화학적 변수 고찰 및 전극에서의 반응 속도 검토

- 실험 장치 (Fig. A2.17)

전극 (음극 : 백금, 양극 : 티타늄)

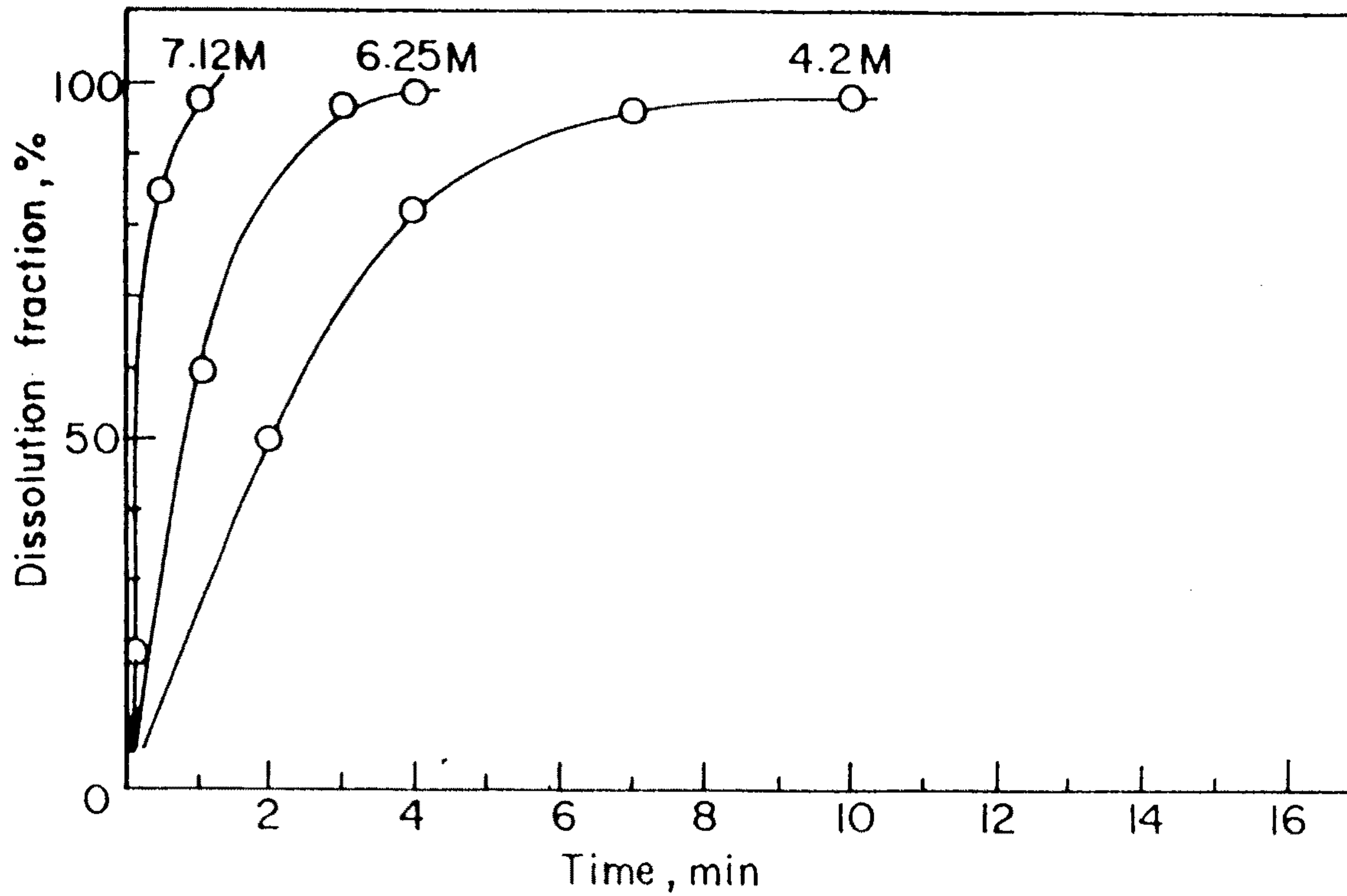


Fig. A2.15 Dissolved Fraction of Roasted Uranium Scrap vs. Dissolution Time at 30 °C

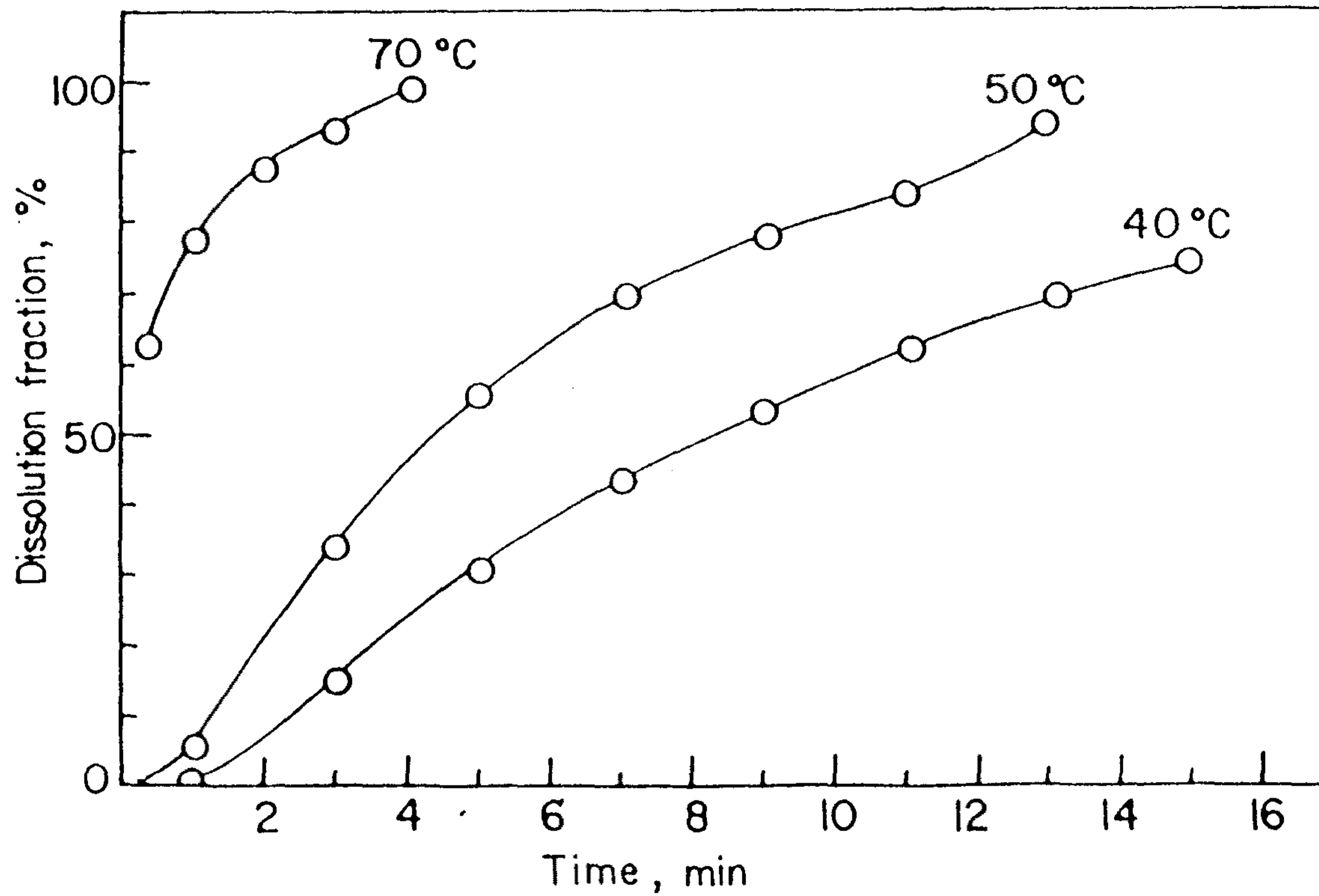
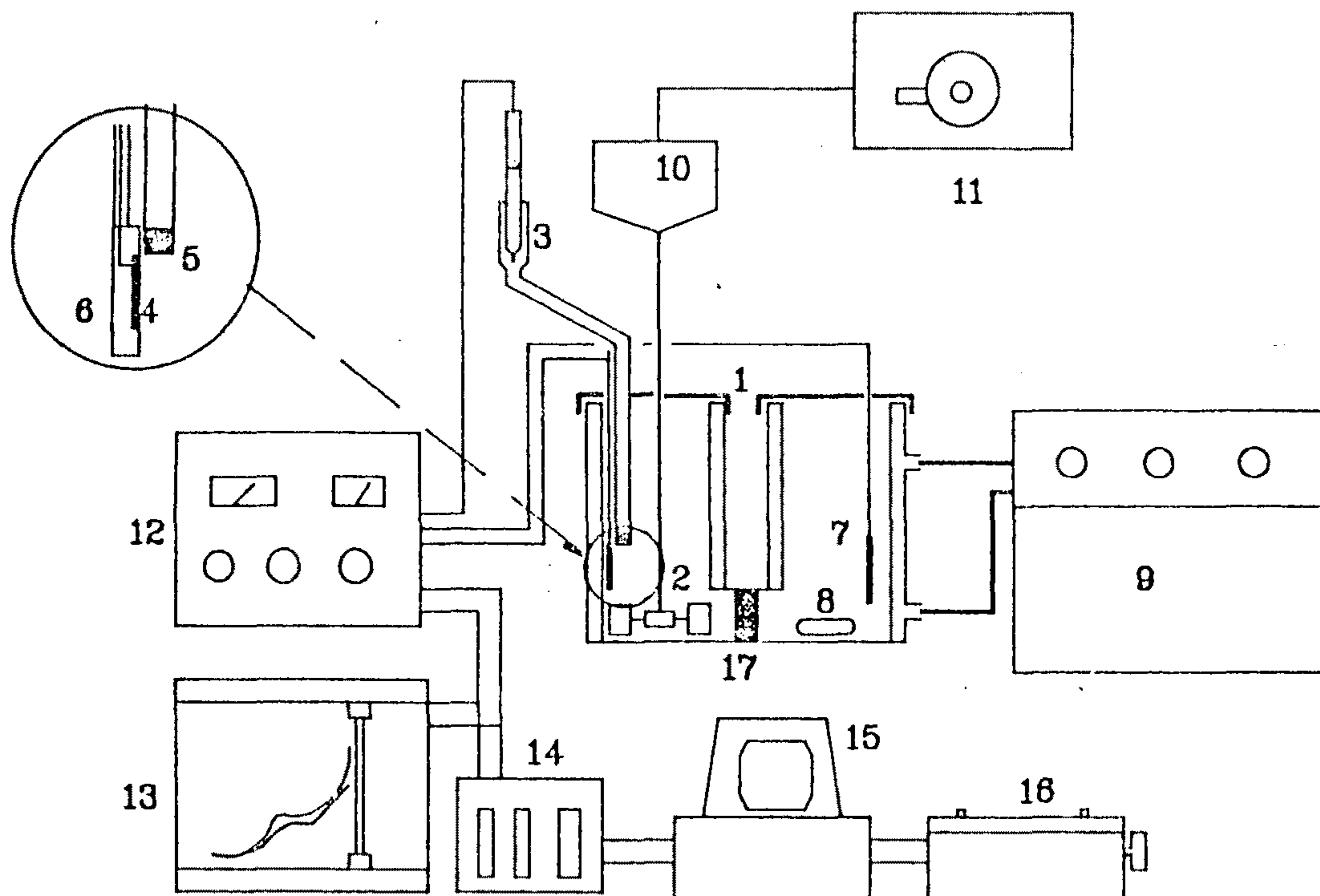


Fig. A2.16 Dissolved Fraction of Roasted Uranium Scrap vs. Dissolution Time (Initial Nitric Acid Conc. : 2.1 M)



- | | | |
|------------------|---------------------|---------------------------|
| 1. REACTOR | 7. Pt ELECTRODE | 13. X-Y RECORDER |
| 2. IMPELLER | 8. MAGNETIC BAR | 14. A/D CONVERTER |
| 3. SCE ELECTRODE | 9. WATER CIRCULATOR | 15. MICRO-COMPUTER |
| 4. Ti ELECTRODE | 10. MOTER | 16. PRINTER |
| 5. VYCOR TIP | 11. TRANSFORMER | 17. SINTERED GLASS FILTER |
| 6. EPOXY RESINE | 12. POTENTIOSTAT | |

Fig. A2.17 Schematic Diagram of Experiment

- 평형 전위 (E_0)

- 우라늄 환원 속도를 조절할 수 있는 조업 범위 예측 } 높은 전류
부 반응이 일어날 수 있는 전위 예측 } 효율로
조업

- 우라늄이 없는 계에서 질산의 환원 평형 전위

질산 농도 증가 → E_0 감소

hydrazine 농도 증가 → E_0 증가

- 우라늄의 환원 평형 전위

질산, hydrazine 농도 영향은 질산의 경우보다 작음

과전압을 증가 시키면 환원 전류는 증가하여 한계 전류점에 도달

→ 곧 질산의 환원 시작 → 전류 급격 증가

우라늄 공존시 질산의 환원은 우라늄이 없는 계 보다 높은 과전

압 상태에서 일어남 ← uranyl nitrate 착물 형성하여 free

nitrate 이온이 전자를 받기 어렵기 때문

- 우라늄이 공존하는 계에서 질산의 환원 평형 전위 (Table A2.7)

- 우라늄 환원 전류-전위 곡선 (Fig. A2.18)

- Hydrazine/질산 < 0.5 → Hydrazine 농도가 환원 전류에 큰 영향
없음

> 0.5 → 우라늄 환원이 약화됨

> 1 → 우라늄이 고체 침전물화

따라서 비가 0.5 정도면 적당

- Hydrazine/질산 < 0.5 일때 질산 농도 변화가 Hydrazine 농도 변
화 보다 영향 큼 ← 질산이 supporting electrolyte 역화하여 용
액의 저항을 줄이고 용액중의 확산 계수를 증가시켜 용액중의 전
해 이온보다 빨리 전극에 도달

Table A2.7 Equilibrium Reduction Potential of Uranium (Eo)

질 산 (N)	Hydrazine	Eo(SCE) (volt)
	HN03	
0.25	0.4	0.22
	0.8	0.23
0.5	0.2	0.30
	0.4	0.31
	0.8	0.33
1.0	0.1	0.29
	0.2	0.30
	0.4	0.30
	0.8	0.32
2.0	0.05	0.30
	0.1	0.31
	0.2	0.31
	0.4	0.32

anode 용액 : 1.0 HNO₃ + 0.5 N₂H₄ 교반 : 346 rpm

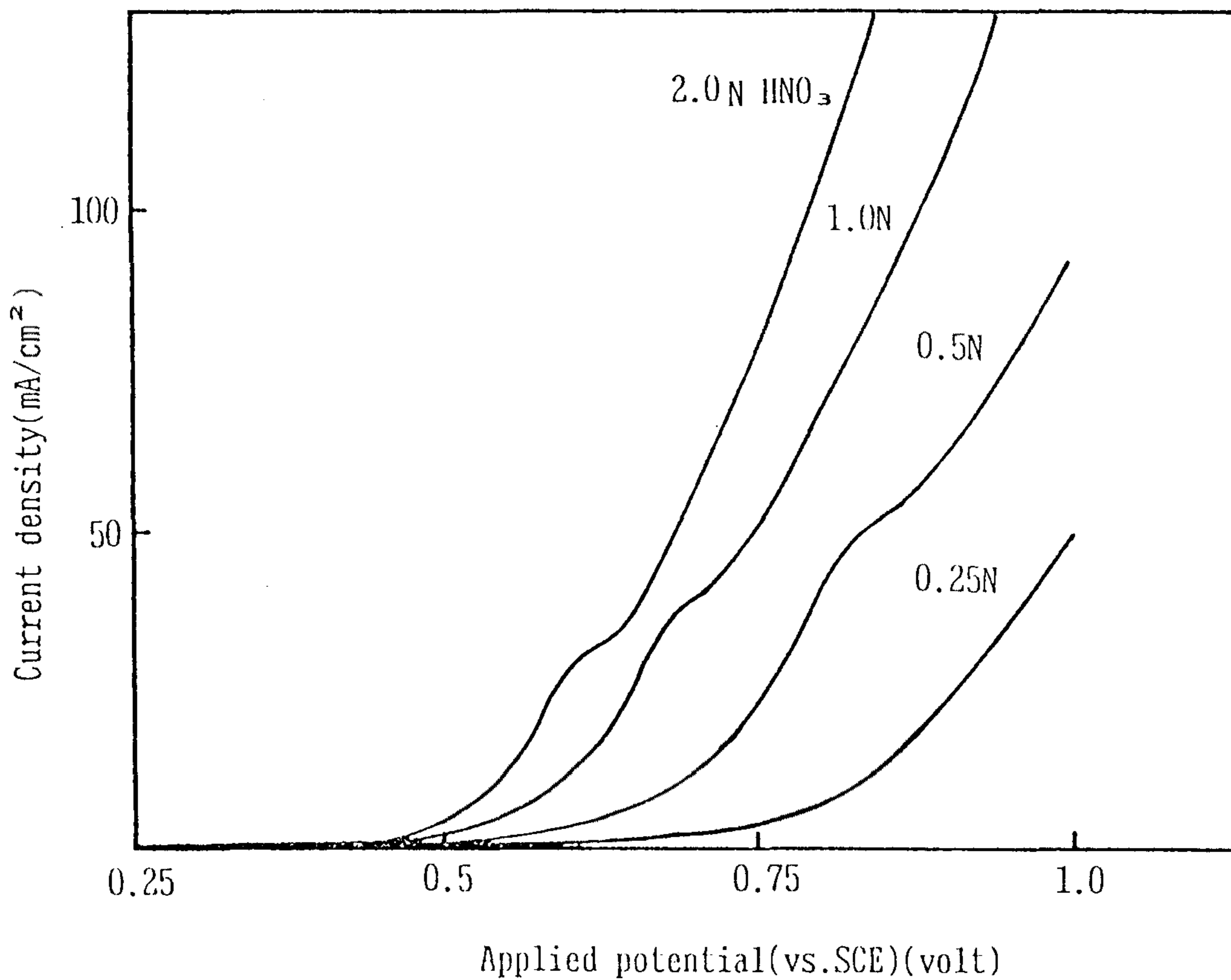


Fig. A2.18 Effect of HNO₃ concentration on the current Potential Curve at 0.1 N N₂O₄

- 우라늄 농도가 환원 전류에 미치는 영향 (Fig. A2.19)
 - 우라늄 환원 영역에서는 영향 없음 ← 우라늄 환원의 비가역적 특성 때문에 환원 과정이 전자 전달의 율속 단계가 됨.
 - 질산의 환원 전위 영역에서는 농도가 증가할 수록 전류가 증가 ← 우라늄 농도가 높으면 nitrate 농도도 높아 질산의 환원속도가 증가됨.
- 우라늄 환원 전류-전위 관계식
 - 우라늄 환원 영역에서 전위와 전류 관계식은 Tafel 식으로 표현 (비가역적 과정, 환원 과전압 수백 mV)
 - 질산 환원 영역도 Tafel 식으로 표현 (매우 높은 과전압 요구, quasi-irreversible)
 - 각 경우 Tafel 상수 a, b 구함
log (current) vs potential plot
절편 a, 기울기 b
a, b 는 질산 농도와 Hydrazine/질산의 함수로 표시
계산 결과와 실험 결과의 비교 → 잘 일치 (Fig. A2.20)
- 결정화에 의한 우라늄 스크랩 분리 회수
 - 침전제 선정 : 옥살산 ($\text{HOOC.COOH.2H}_2\text{O}$)
산 분위기하에서 침전용액, pH 의 영향이 거의 없음.
 - 4 가 우라늄 침전 : $\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
 - 6 가 우라늄 침전 : $\text{UO}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
 - 질산 농도가 우라늄 회수율에 미치는 영향
산도가 낮을 수록 회수율 증가 → 용해시 용액의 자유산도 낮게 유지

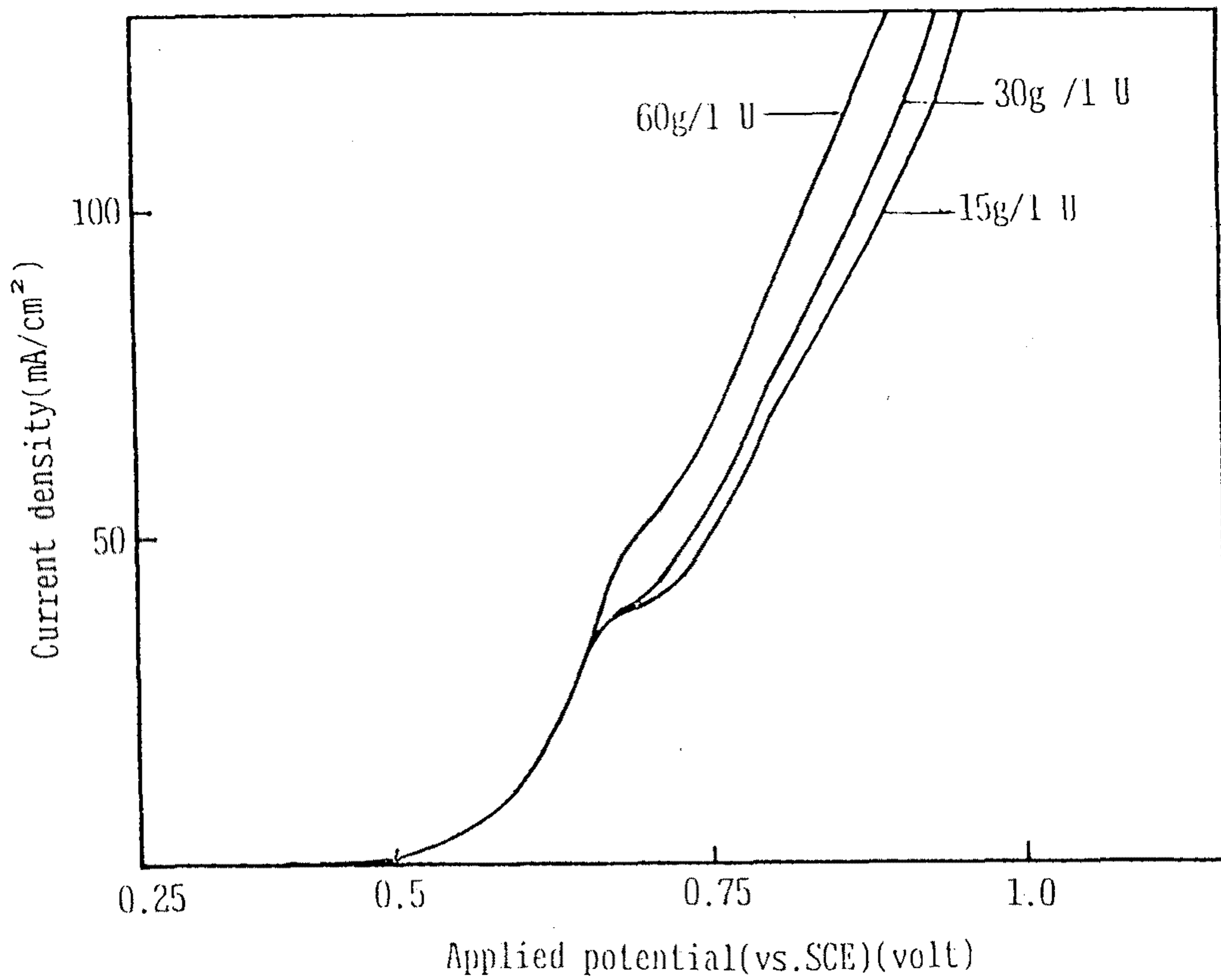


Fig. A2.19 Effect of Uranium Concentration on the Current Potential Curve

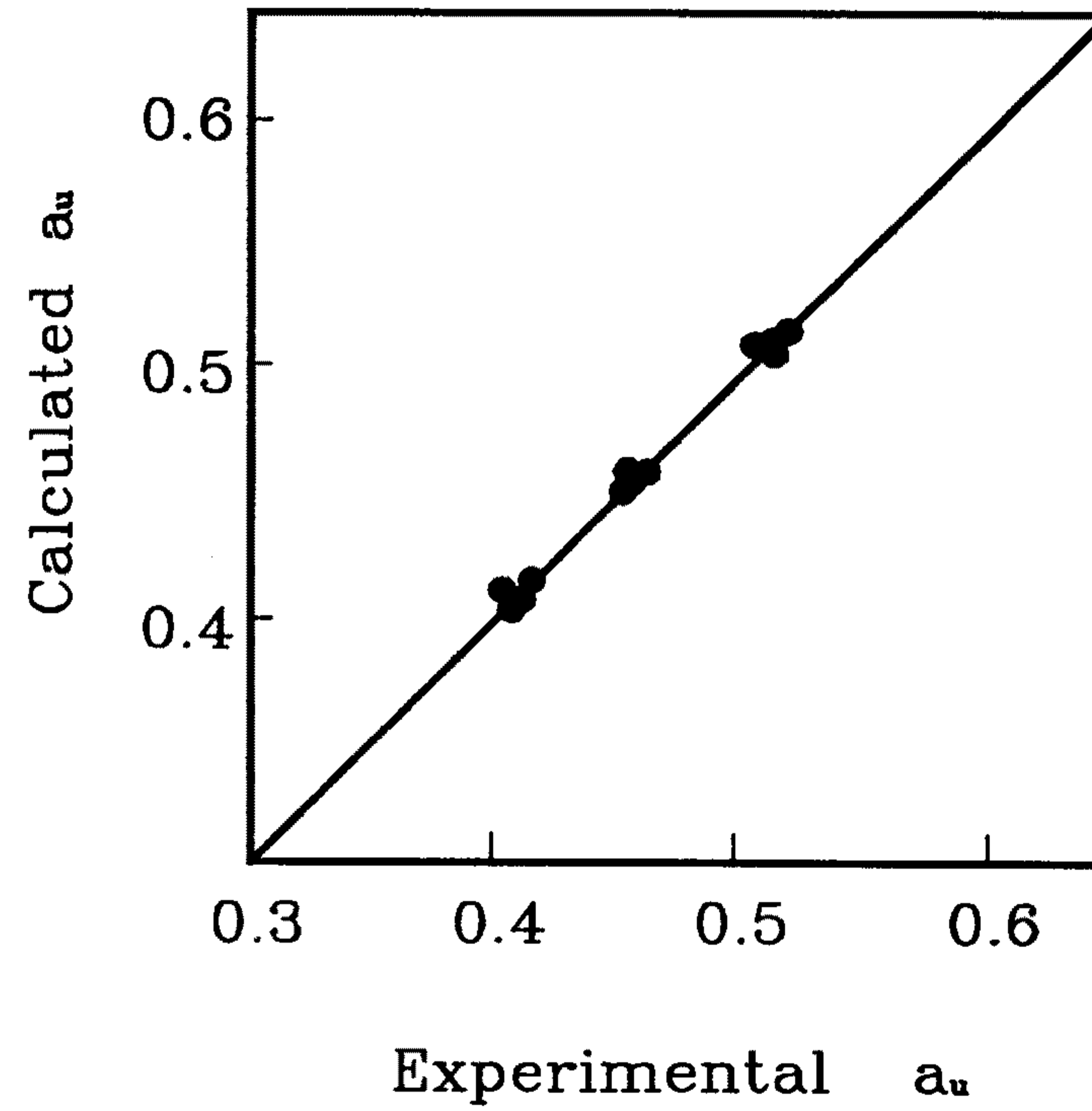


Fig. A2.20 Calculated Value vs. Experimental Value for the Tafel Constant A_u for U Reduction

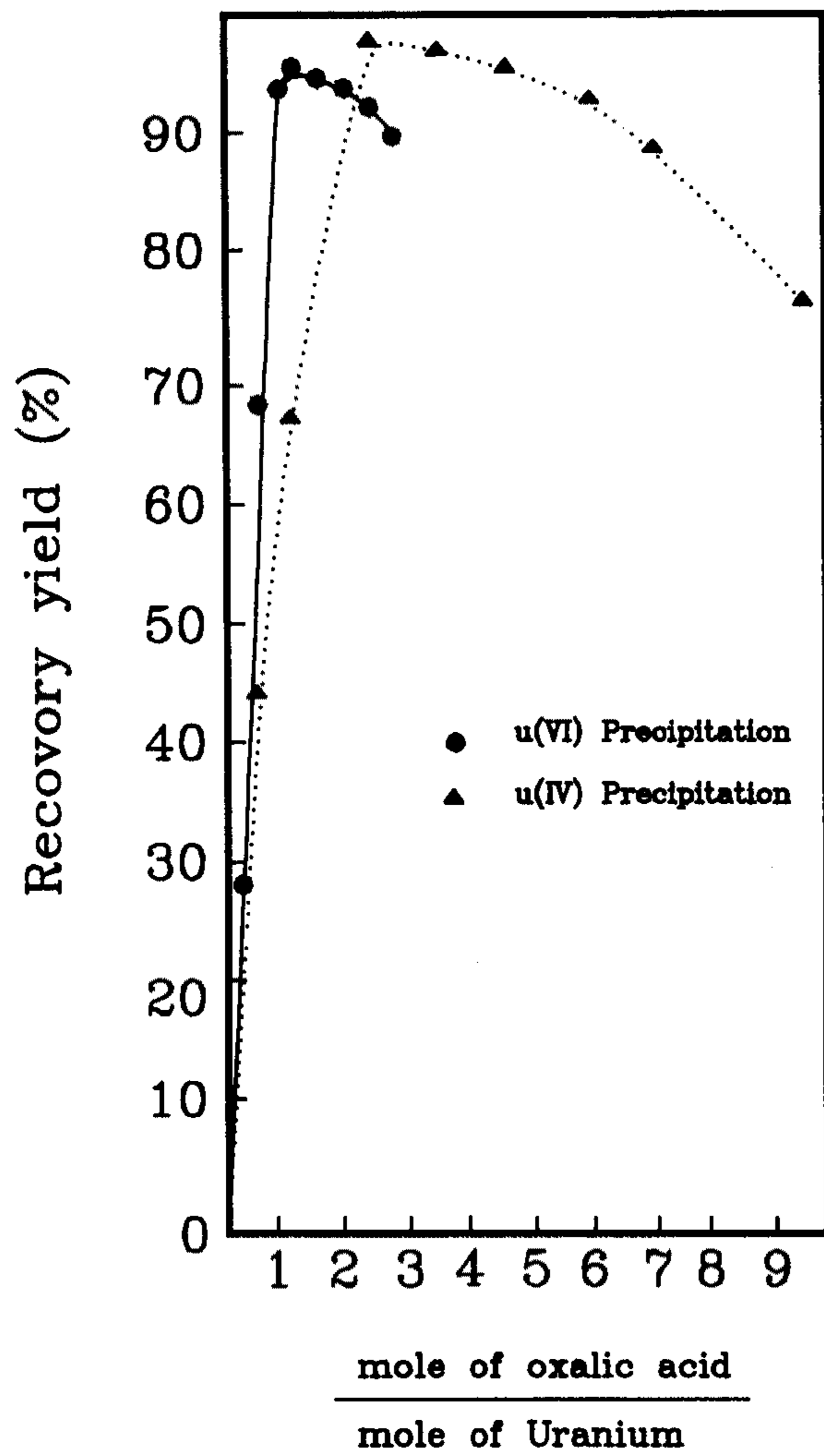


Fig. A2.21 Effect of the Mole Ratio of Oxalic Acid to Uranium on Recovery Yield at 0.5 M Nitric Acid

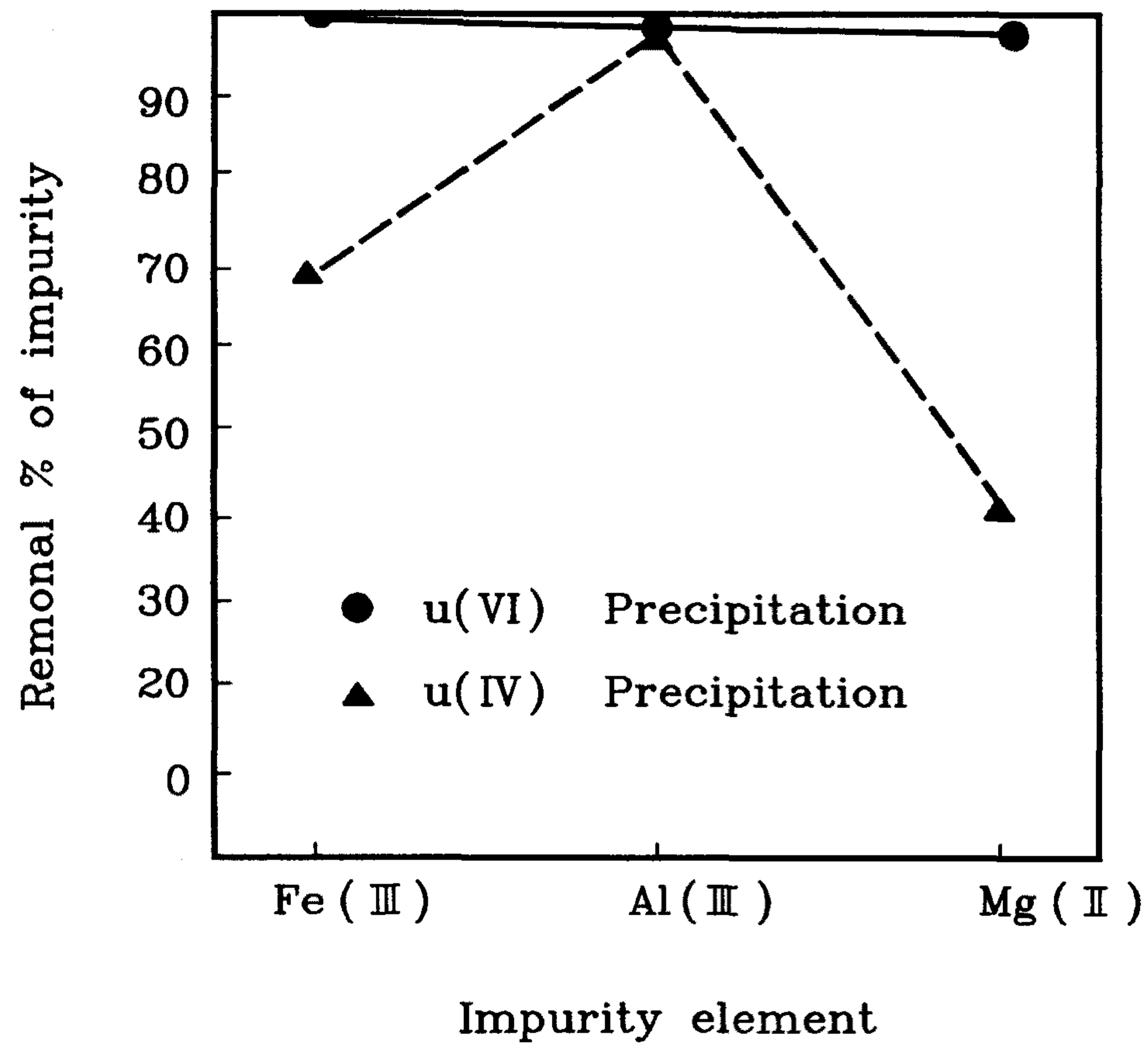


Fig. A2.22 Effect of Oxidation State on Purification

- 옥살산과 우라늄 당량비가 회수율에 미치는 영향 (fig.A2.21)
 - 우라늄 6 가 : 최적 당량비 1.4, 회수율 96 %
 - 우라늄 4 가 : 최적 당량비 2.4, 회수율 98 %
- . 당량비 증가할 수록 회수율 감소 ← 옥살산에 대한 우라늄 용해성
- . 회수율차는 우라늄 4 가의 용해도가 6 가 보다 약 100 배 낮기 때문
- 침전법의 분리 정제도 (Fig. A2.22)
 - 우라늄 6 가의 경우 분리 제거율 우수
 - ← 침전 속도가 4 가 우라늄의 경우 빨라 우라늄 결정 격자 사이에 불순물이 함침되는 양이 크기 때문
- 침전-결정화를 이용한 우라늄 스크랩 최적 회수 공정도 (Fig. A2.23)
 - 폐액 처리전 회수율이 높은 4 가 침전 공정을 거침

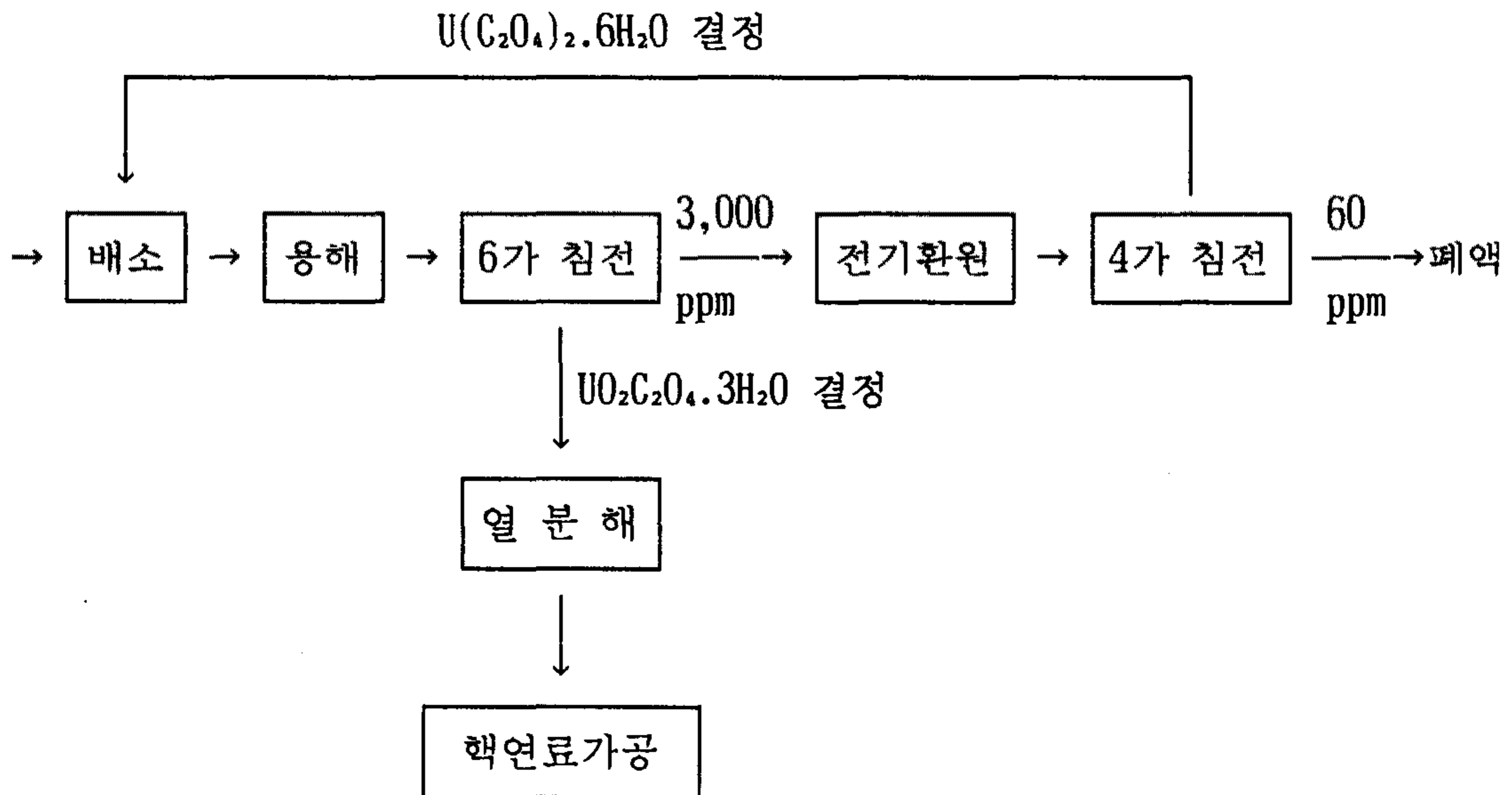


Fig. A2.23 The Recommended Process Diagram for Uranium Recovery

여 백

부 록 제 3 절 재변환 공정

목 차

1. UF ₆ 이송 System.....	341
2. UF ₆ 기화 공정.....	342
3. AUC 침전 공정.....	348
4. UF ₆ Cylinder tail 회수 공정 개발.....	350

표 목 차

Table A3.1	Equipment Specification Sheet.....	353
------------	------------------------------------	-----

그림 목차

Fig. A3.1	Schematic Flow Diagram of UF_6 Transfer System.....	343
Fig. A3.2	Experimental Equipment for AUC Precipitation from UF_6	344
Fig. A3.3	Schematic Diagram of UF_6 Vaporizer.....	345
Fig. A3.4	Flow Diagram of Weighing and Temperature Control System	347
Fig. A3.5	Slab-type AUC Precipitator.....	349
Fig. A3.6	Particle Size Distribution of AUC Powder Prepared with and without Air Feeding.....	351
Fig. A3.7	Concept of the Recycle of UF_6 Cylinder.....	352
Fig. A3.8	P&I Diagram for the UF_6 Gas Washing Process.....	354
Fig. A3.9	P&I Diagram for the Pressure Regulating Process.....	355
Fig. A3.10	P&I Diagram for Washing Process of UF_6 Cylinder.....	357

경수로형 발전소에 핵연료로 사용되는 UO_2 분말은 U_{235} 가 약 3.5 %인 저농축 UF_6 로 부터 제조하게 되며 이 과정을 재변환(reconversion) 공정이라 한다. 이를 좀더 자세히 설명하면 처음 정련 공장에서 생산된 우라늄 정광(yellow cake) 은 많은 불순물을 함유하고 있기 때문에 정제 과정을 거쳐 순수한 UN ($UO_2(NO_3)_2$) 용액으로 제조되고 이 UN 용액으로 부터 중수로용 UO_2 분말이 제조되며 여기에 HF 와 F_2 를 작용시켜 천연 UF_6 를 생성하게 된다. 천연 UF_6 를 U_{235} 가 약 3.5 %정도 함유된 UF_6 로 농축시켜 이 UF_6 로 부터 다시 UO_2 분말을 제조하는데 이 과정을 재변환 공정이라 말한다.

그러므로 재변환이 변환과의 차이점은 출발물질이 UF_6 을 사용하고 3.5 % 농축 우라늄을 사용함으로써 해서 UO_2 를 제조하는 공정에는 큰 차이가 없으나 UF_6 를 취급하고 관리 처리하는 기술과 저농축으로 인한 핵임계사고 방지를 위해 장치의 규모, 규격, 모양등이 재구성되어야 하기 때문에 이런것에 관한 연구가 재변환 공정에서 수행되었고, 역시 기본연구를 통해 공정이 개발되어 상용규모에 적용되었다. 연구되어진 주요 분야로써 UF_6 취급기술인 UF_6 이송 관리 체계의 기본구상이 정립되고 설계 되었고 UF_6 증발기가 설계되었다. 특히 핵임계 사고 방지의 대표적 장치로서 AUC 침전조를 들 수 있는데 본 연구를 통해 Slab-AUC 침전조가 설계, 제작되고 실험을 거쳐 Slab-AUC 침전조로부터 재변환 AUC 제조에 관한 조업 조건 및 침전조내 수력학적 특성이 관찰 규명 되었다.

가. UF_6 이송 System

UF_6 transfer system 은 년 25톤 규모의 AUC 제조장치를 운전하기 위하여 30A type 의 UF_6 cylinder 내 저장된 고체 UF_6 를 소규모의 8A type

UF₆ cylinder 로 이송하는 공정으로서 30A type 의 UF₆ cylinder 를 기화시키기 위한 기화장치와 기화된 UF₆ 를 8A type cylinder 로 이송하기 위한 이송장치 및 최종처리 장치로 구성된다. 공정도는 그림 A3.1 과 같다.

1) 장치 설계 및 제작

30A type UF₆ cylinder 기화기와 8A type UF₆ cylinder 기화기의 제원, UF₆ 수용량, 취급 주의사항등 설계 기본자료가 수록 되었다. 공정의 각 단위별 공정 특성이 기술 되었고 각 단위공정별 설계, 제작에 필요한 제원이 기록되었다.

2) UF₆ 이송 절차

UF₆ 사용에 따른 안전사고 방지를 위해 UF₆ 이송 절차서가 작성 되었다.

나. UF₆ 기화 공정

재변환 AUC 분말 제조를 위한 공정은 UF₆ 기화 공정과 기화된 UF₆ 로부터 AUC 분말을 제조하는 AUC 분말 제조 공정으로 구성되며 제조공정도는 그림 A3.2 와 같다.

1) 장치 설계

UF₆ 기화 공정 장치는 UF₆ 기화기와 UF₆ 기화를 위한 steam 발생기 및 UF₆ 기화시 leakage 발생등으로 인해 UF₆ gas 가 누출될시 대기중으로 확산을 방지하기 위한 absorber 와 UF₆ 누출 감시 장치로 구성 되었다.

UF₆ 기화기의 자세한 설계도면은 그림 A3.3 과 같다.

주요 설계 조건 :

- UF₆ 는 삼중점이 64.4 °C 로서 이 온도 이상에서는 쉽게 기화하나 공정

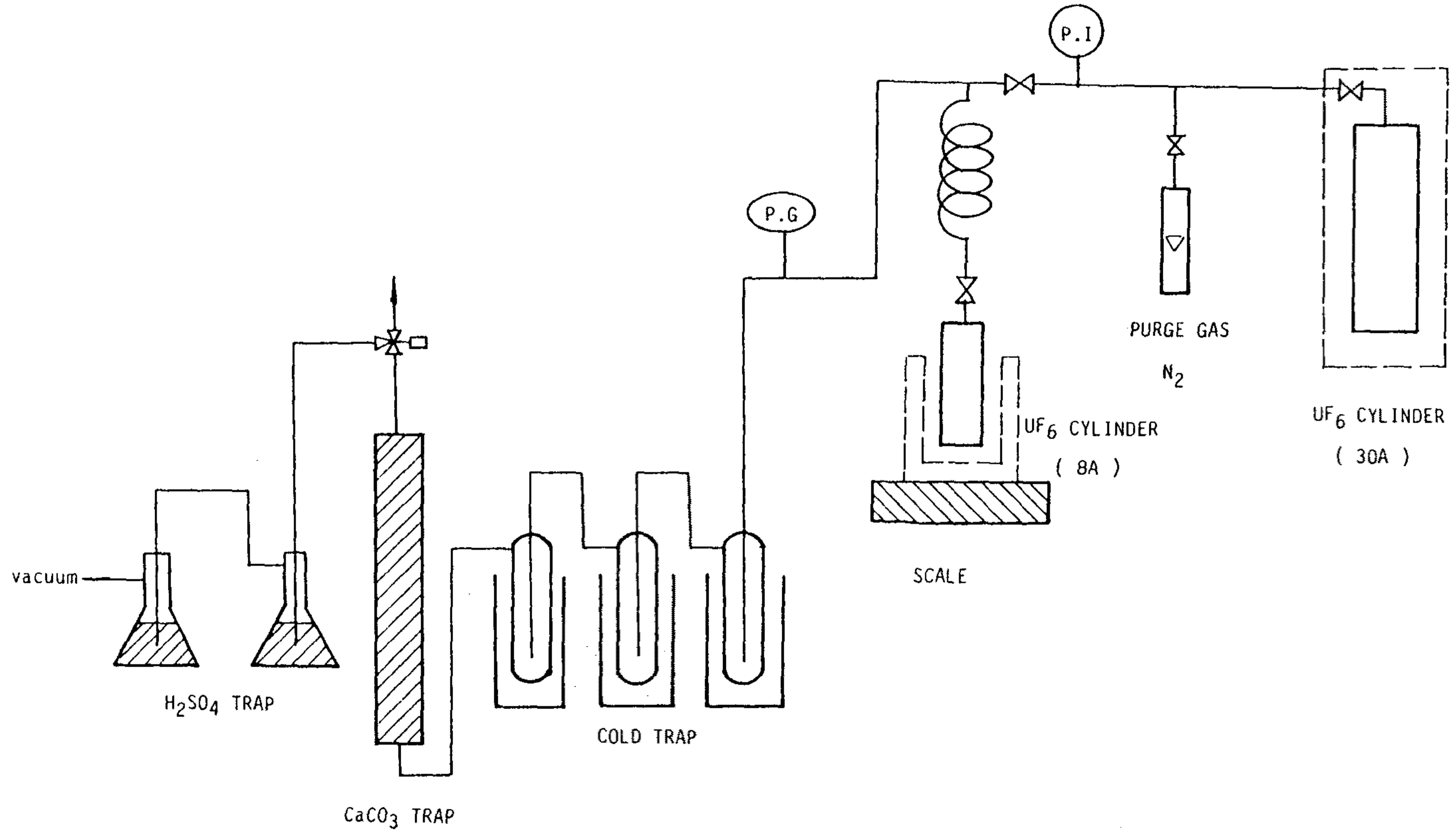


Fig. A3.1 Schematic Flow Diagram of UF_6 Transfer System

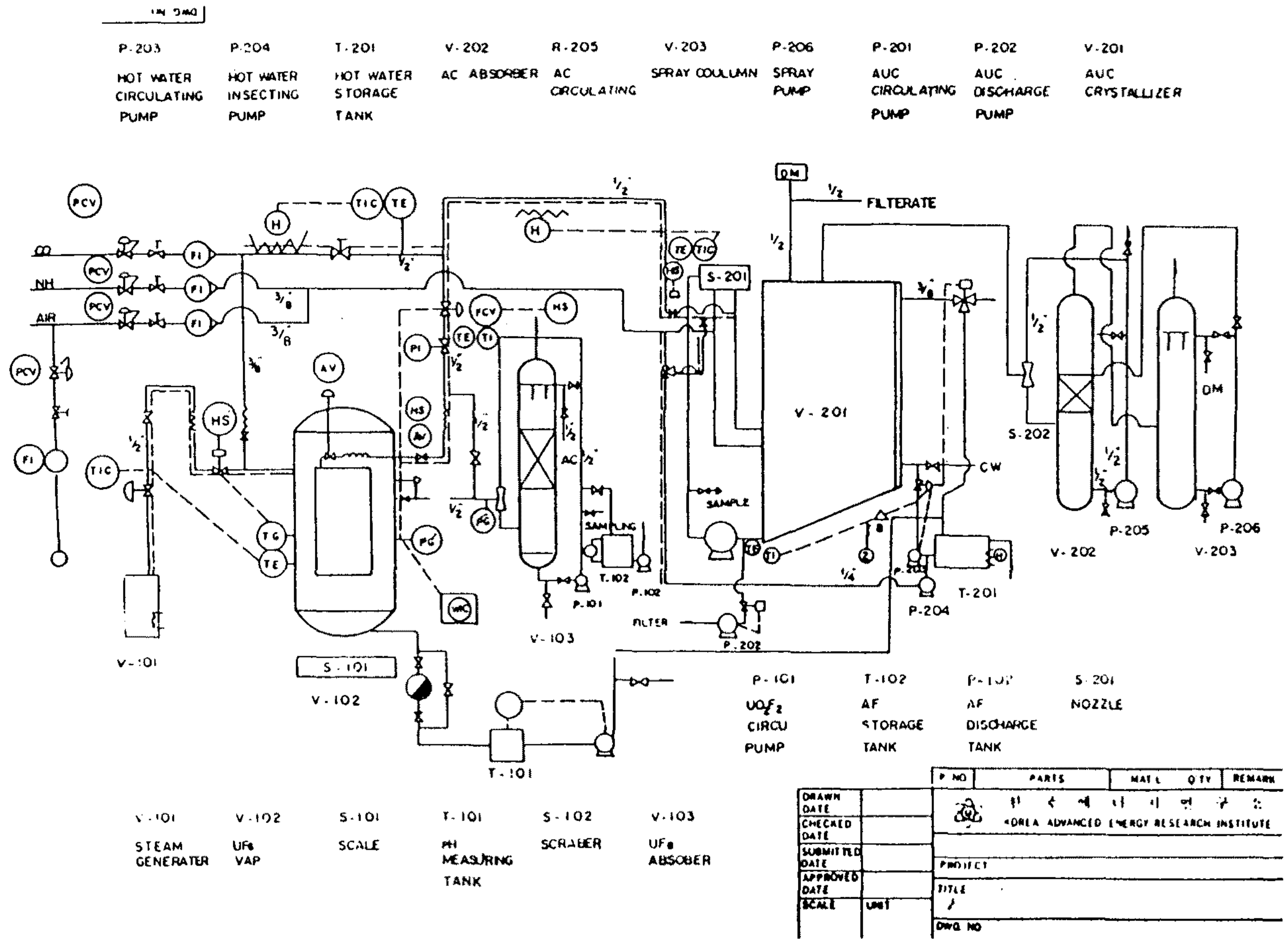


Fig. A3.2 Experimental Equipment for AUC Precipitation from UF₆

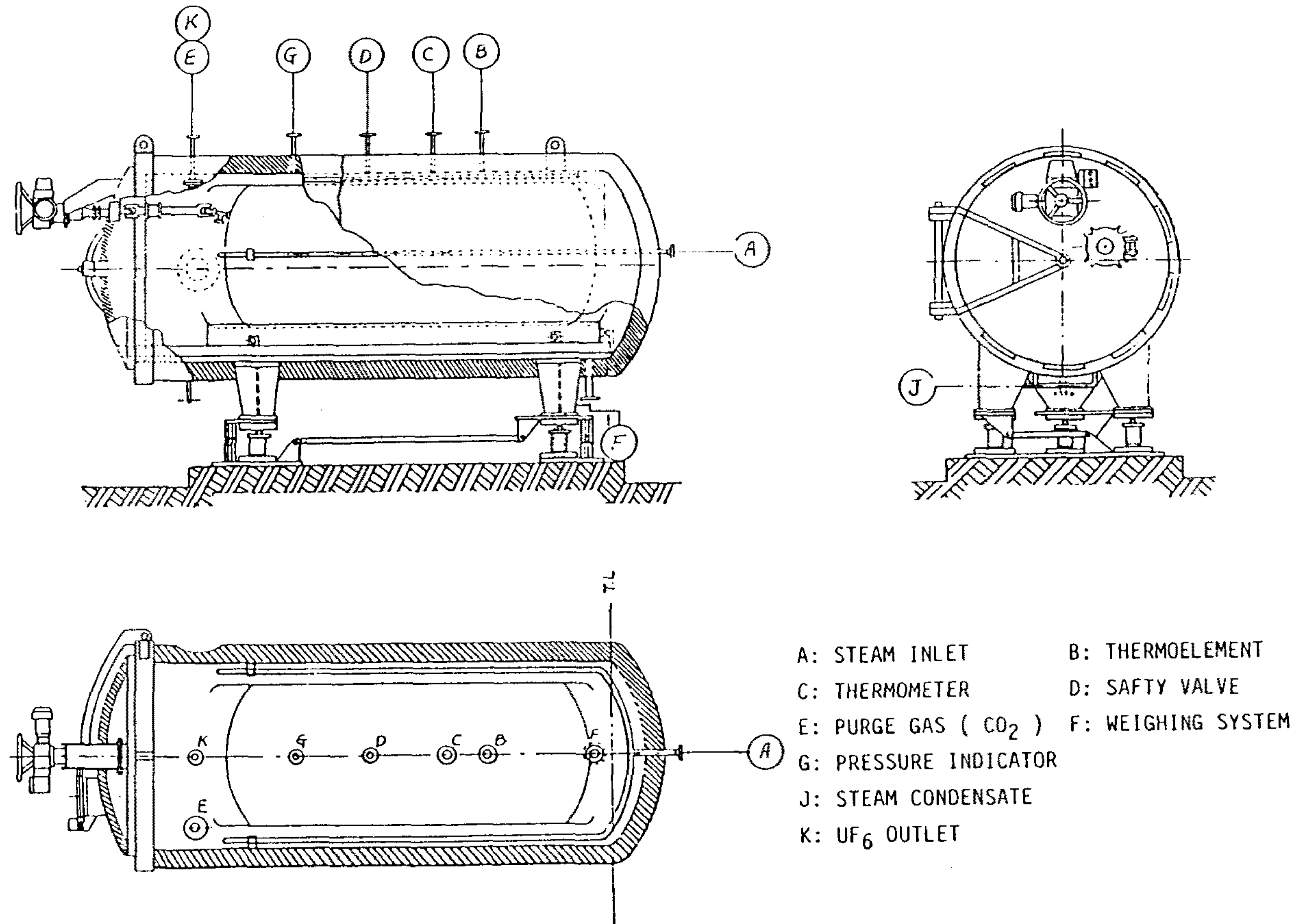


Fig. A3.3 Schematic Diagram of UF₆ Vaporizer

상 높은 압력으로 UF₆ 를 공급해야 하기 때문에 100~105 °C 의 온도를 유지.

- 온도 유지를 위해 1.2 atm 의 105 °C 로 유지된 수증기를 사용한다.
- UF₆ 증발기와 AUC 침전조까지 UF₆ 가스가 이송할때 고화의 우려가 발생함으로 온도를 105 °C 유지키위해 가열한다.

2) UF₆ flow system 및 안전성 확보

가) UF₆ 증발지 제어 방법

UF₆ 증발기 제어 체계는 그림 A3.4 와 같다.

(1) 온도제어 : 105 °C 포화스팀으로 제어로 제어 mode 는 P-I 제어이다.

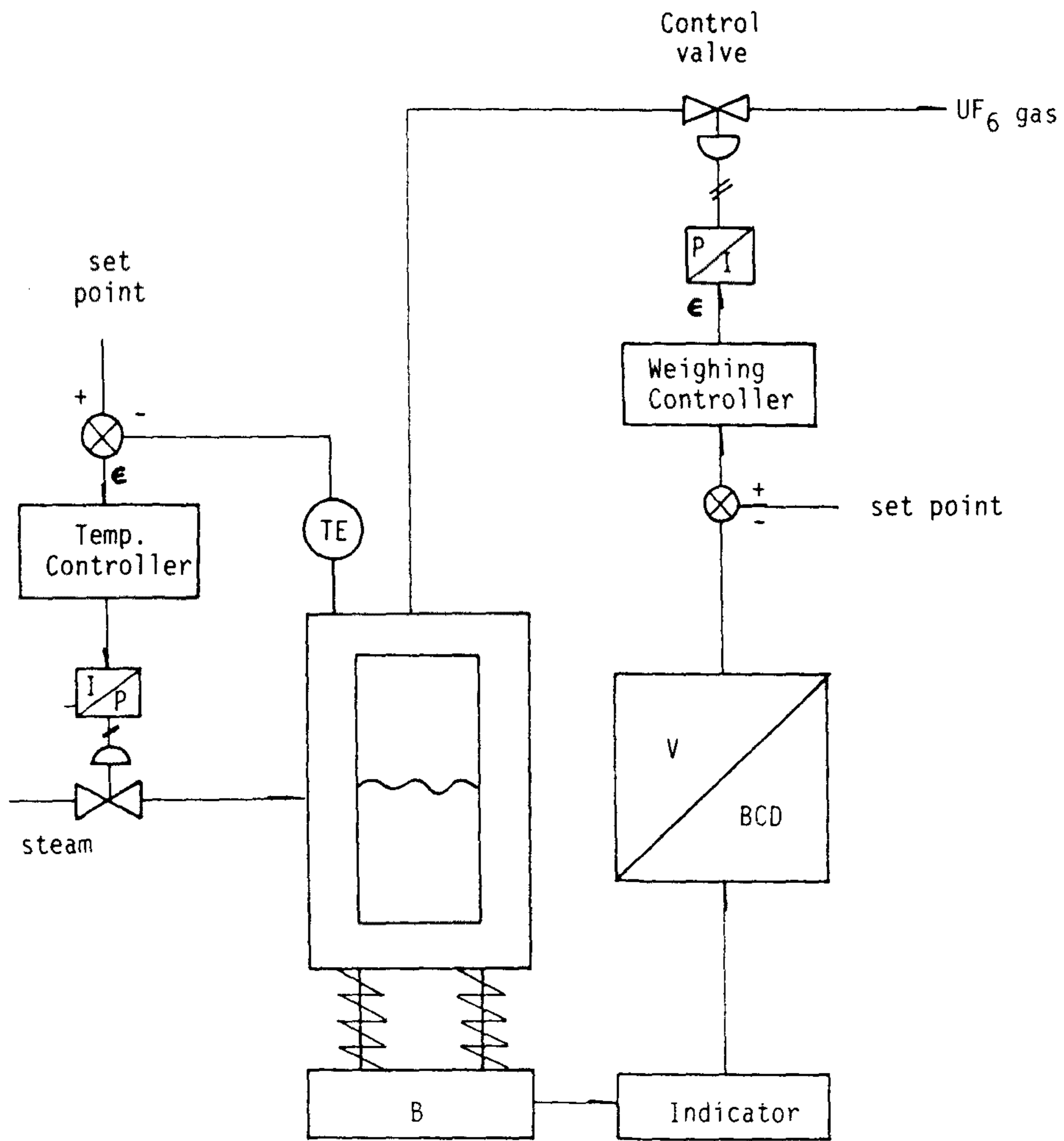
(2) 무게제어 : 무게 측정 지시계는 저온에서 신호 변환을 목적으로 이용하여 다시 BCD 출력으로 신호 전송하게 되었다. BCD 출력은 다시 weighing controller 로 들어 가기전 BCD/전류 혹은 전압 변환기를 거쳐 신호 변환시켜 무게 조절기에 입력시킨다. 무게 조절기는 제어 발브 positioner 에 4-20mA DC 로 비례-적분 조절한다.

나) 안전성

UF₆ 조업시 UF₆ 누출로 인한 안전성 확보를 위해 제어 system 과 누출되는 UF₆ 를 감지하는 system 이 다음과 같이 설계에 반영되었다.

(1) Steam 응축액의 pH 검사 : 조업중 UF₆ cylinder 로 부터 UF₆ 누출 감시용

(2) Control system 의 이중성 : UF₆ 는 온도에 매우 민감하여 조금의 온도 증가에 압력은 exponential 로 증가하기 때문에 UF₆ cylin-



TE : Temperature element	B : Balance
BCD : Binary Code Decimal	P : Pressure
I : Current	V : Voltage

Fig. A3.4 Flow Diagram of Weighing and Temperature Control System

der 의 파괴 위험성이 높다. 그러므로 UF₆ 증발조내 이송 온도 감지 system 이 설치 되었다.

3) 공정 절차 : 그림 A3.2 의 공정도에 의거 역시 안전 절차서에 의거 UF₆ 증발조에서 AUC 침전조까지의 UF₆ 이송에 관한 공정 절차에 관한 기본 절차서가 작성되었고 이를 토대로 차후 재변환 공장의 UF₆ 이송 절차서가 작성 되었다.

다. AUC 침전공정

UN 용액을 사용하는 변환 공정의 AUC 침전조와는 달리 책임계에 따른 제 설계가 고려되어야 하는데 이에 적합한 AUC 침전조 형으로 slab 형 AUC 침전조가 추천되고 역시 독일 RBU 에서 상용규모로 slab 형 AUC 침전조가 사용되고 있다. 그러나 원통형이 아닌 Slab 형태로 이루어지기 때문에 침전조 내에서의 필수조건인 균일한 혼합 상태를 유지 시키는것은 대단히 중요하다. 이런 연유로 재변환 공장 AUC 침전조 제작에 앞서 기초 자료 획득을 위해 침전조내 수력학적 특성에 따라 AUC 입자 특성이 조사 되었고 규모로는 25 톤 규모이다.

1) 장 치

- 침저조 높이 : 180 cm, 폭 80cm, 두께 8 cm
- 구조 : 침전조의 jacket 이 평판형의 Slab 형이기 때문에 수압으로 인한 jacket 의 팽창을 막기 위해 지지대가 AUC 침전조 전체에 정사각형으로 배열 되었다.
- 침전조 한쪽면은 stainless-steel 다른 한면은 관찰이 용이하도록 아크릴로 설치 되었다 (그림 A3.5 참조).

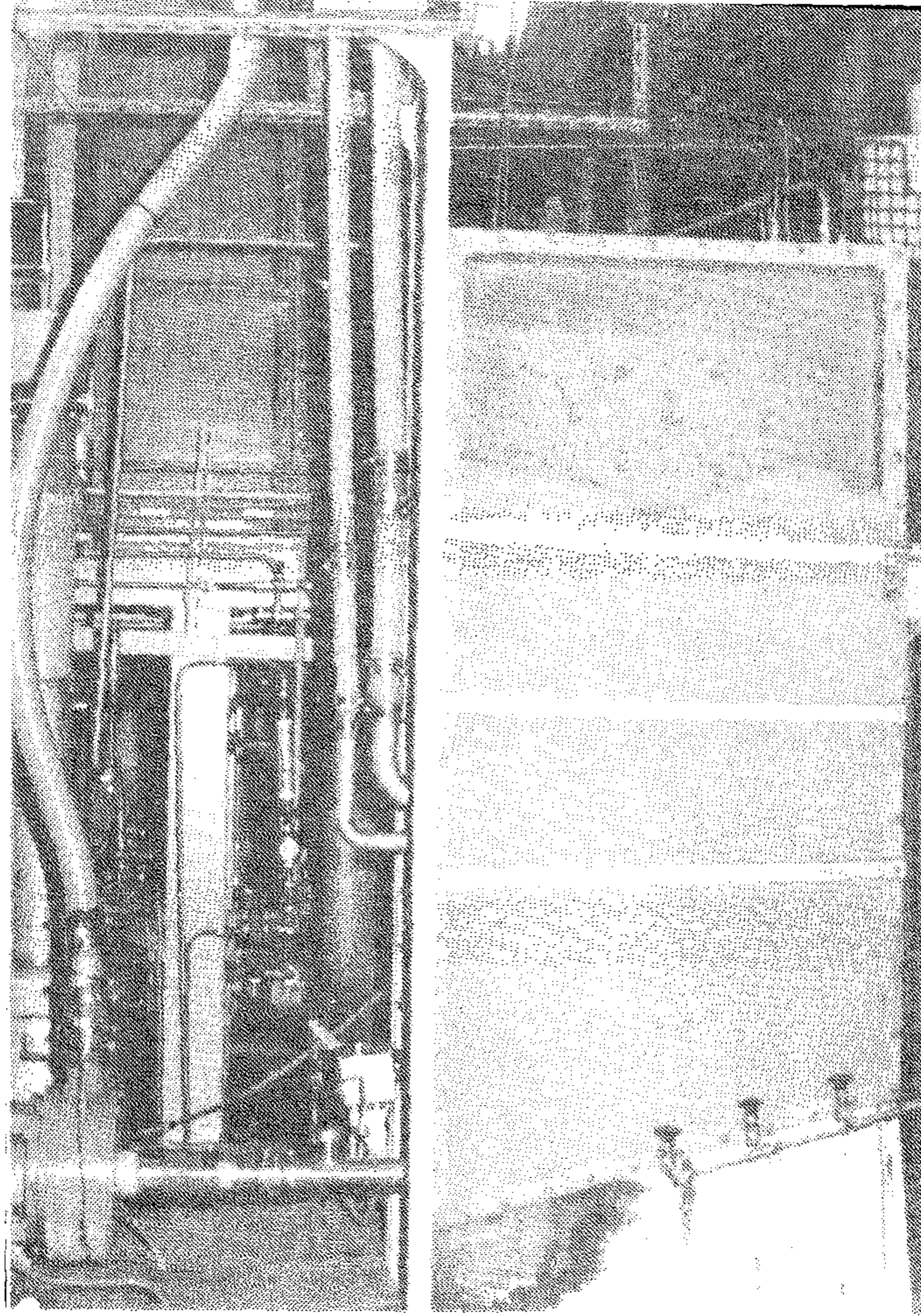


Fig. A3.5 Slab-type AUC Precipitator

• 순환 펌프 제원 :

펌프의 종류 ; 원심 펌프

재 질 ; polypropylene

회 전 수 ; 1750 rpm

최 대 양 정 ; 20 m

2) 운 전

Slab 형 침전조의 경우 침전조 안에서의 수력학적 특성 변화는 대단히 심하며 이런 수력학적 특성 변화로 인해 침전조내 농도 분포 및 입도 분포가 균일하지 못하여 입도의 비정상 성장이 일어나 결국 최종 생성물인 UO_2 분말 특성에 영향을 준다. 특히 Slab 침전조 운전시 침전조 바닥에서 aeration 을 하는데 이의 영향이 입도분포에 영향을 준다 (그림 3.6 참조)

라. UF_6 cylinder tail 회수 공정 개발

AUC 를 제조하기 위해 UF_6 가 사용되는데 UF_6 가 다 소모된 실린더 내부에 소량 (약 10 kg) 의 UF_6 가 남게된다. 그러나 UF_6 는 매우 고가이므로 경제성의 관건이 되기도 한다. 또 농축 공장에 따라서는 빈 실린더의 조건으로서 이 tail 의 양을 엄격히 규제하기 때문에 이 tail 의 처리는 반듯이 고려되어야 한다.

통상 UF_6 cylinder 내 tail 회수 방법은 그림 A3.7 과 같고 그림에서 볼 수 있듯이 사용된 UF_6 cylinder 는 가스세척을 끝낸 다음 3가지 경로에 의거 세척과정을 거친 다음 농축 공장에서 재충전이 되는데 각 경로를 간략히 소개하면

1) 가스 세척법

처음 사용후 UF_6 cylinder 에는 10 kg UF_6 가 남아 있는데 이를 가

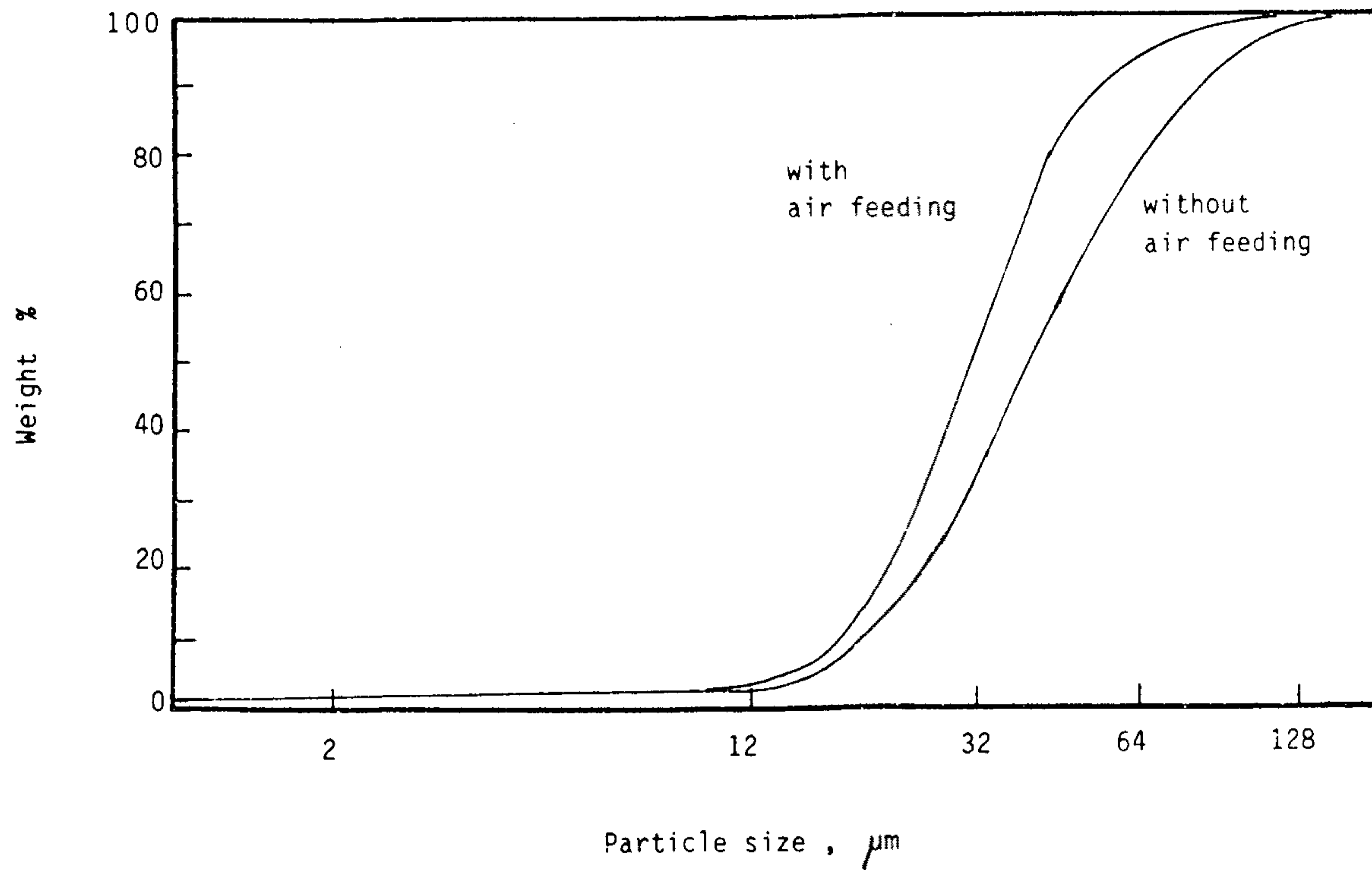


Fig. A3.6 Particle Size Distribution of AUC Powder Prepared with and without Air Feeding

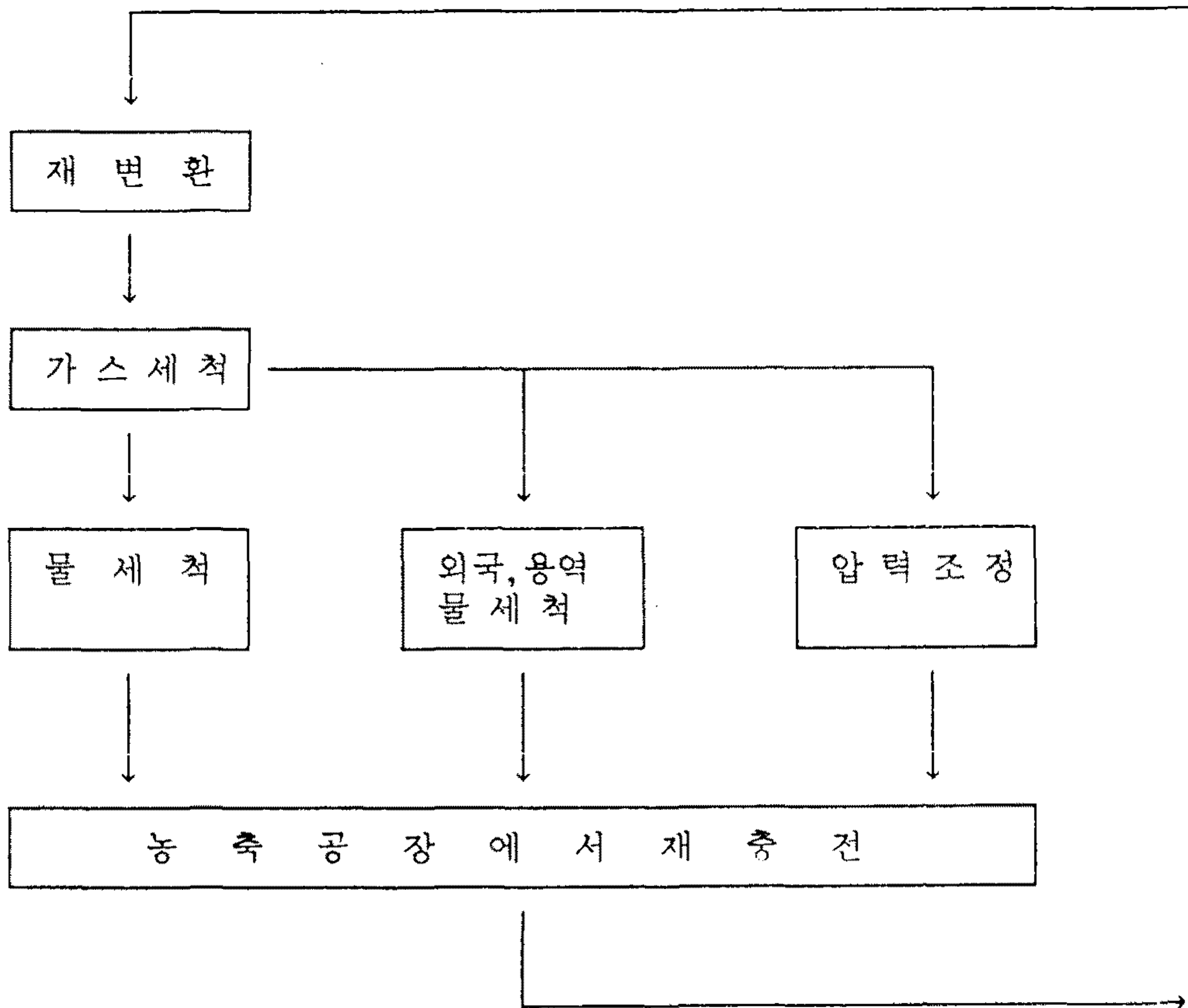


Fig. A3.7 Concept of the Recycle of UF₆ Cylinder

스로5 bat 로 가압하고 다시 흡수장치를 이용하여 가스의 압력을 0.9 bar 로 낮추는 작업을 5회 반복하면 UF₆ cylinder 내 1.89 kg 이 남게된다 (가스 세척 공정도는 그림 A3.8 참조).

2) 압력 조절

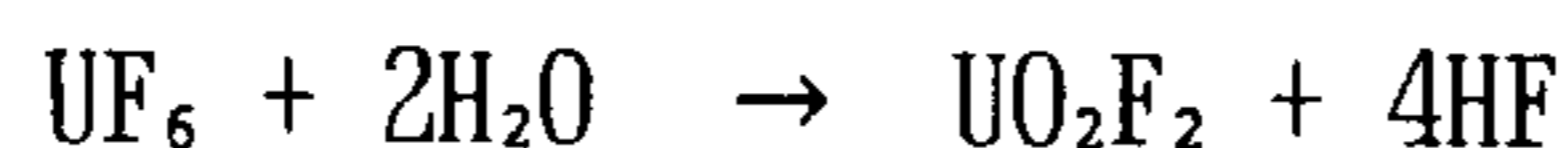
가스 세척이 끝난 UF₆ cylinder 의 내부 압력은 0.9 bar 이다. UF₆ 재충전을 위해 UF₆ cylinder 내부가 5 psia 이하로 유지되기 때문에 압력 조절이 이루어져야 한다 (그림 A3.9, 표 A3.1 참조).

Table A3.1 Equipment Specification Sheet

ITEM NO	DESCRIPTION	QTY	SPEC	COST
A-1101 A/B	VACUUM RECEIVER	2	16" φ X 500 SUS 304	
V-1102	ABSORBER	1	16" φ X 5000, 3/8" PALLRING 충전 SUS 304	
V-1101	V/P	1	SUS 304, 5HP	
P-1102	ABSORBER CIRCULATING PUMP	1	MAGNETIC, PP 100 L/HR, 20M HEAD	
PG	PRESSURE GAUGE		DOMPOUND TYPE SUS 304	
FI	ROTAMETER			

3) 물 세척

UF₆ cylinder 내 물을 주입하여 cylinder 를 세척하고 건조하는 방법으로 완벽하게 UF₆ 를 회수할 수 있는 공정이다.



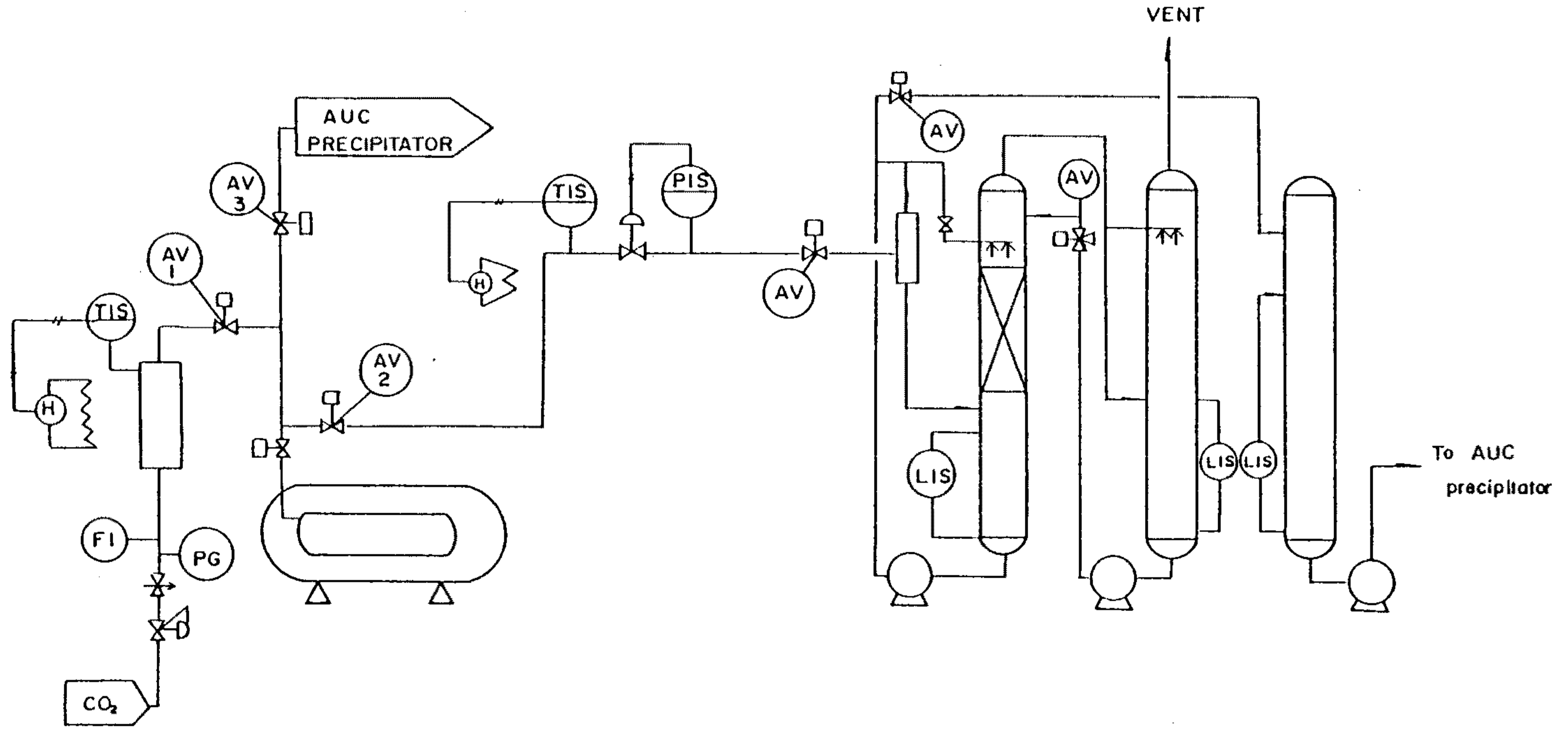


Fig. A3.8 P&I Diagram for the UF_6 Gas Washing Process

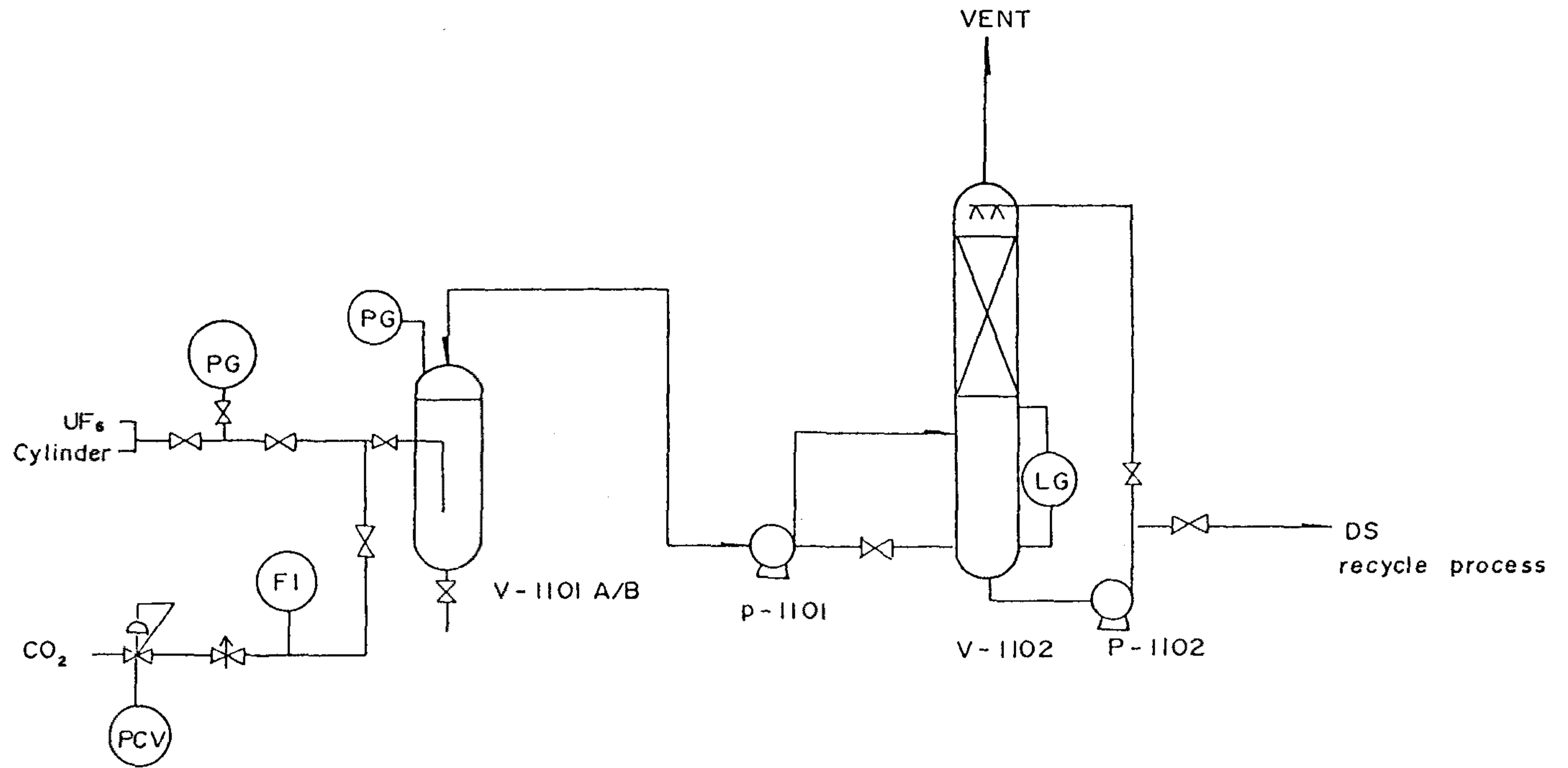


Fig. A3.9 P&I Diagram for the Pressure Regulating Process

위 화학 반응식에서 보는 바와 같이 HF 가 발생하고 수용액에서 분산이 생성되면 매우 부식이 강하기 때문에 cylinder 자체 또는 차후 세척액의 처리 장치에 심각한 영향을 준다. 이의 해결을 위해 NH_4OH 나 $(\text{MH}_4)_2\text{CO}_3$ 가 수용액으로 사용된다. 물 세척이 겸비된 UF_6 cylinder 세척은 그림 A3.10 과 같다.

- 세척 공정의 평가 -

물 세척은 UF_6 을 완전히 회수할 수 있는 공정임에 틀림 없으나 물 세척을 위한 시설비 및 운영비등을 고려할시 UF_6 tail 회수의 경제성이 고려 되어야 한다. 왜냐하면 회수되는 우라늄 양이나 cylinder 갯수에 따라 물 세척 공정의 운영이 결정되기 때문이다.

- 물 세척에 요구되는 시설 투자비 : 691,200 천원
- 물 세척을 위한 시설 운영비 : $119,585 + 750 X$
- 외국 용역 : $1.211 X$
- X : UF_6 cylinder 갯수

만약 UF_6 cylinder 가 260 개 일 경우 외국 용역과 물 세척 공정 운영비와 일치하기 때문에 결국 400 톤까지는 물 세척 공정을 운전하자 않는게 바람직 하다.

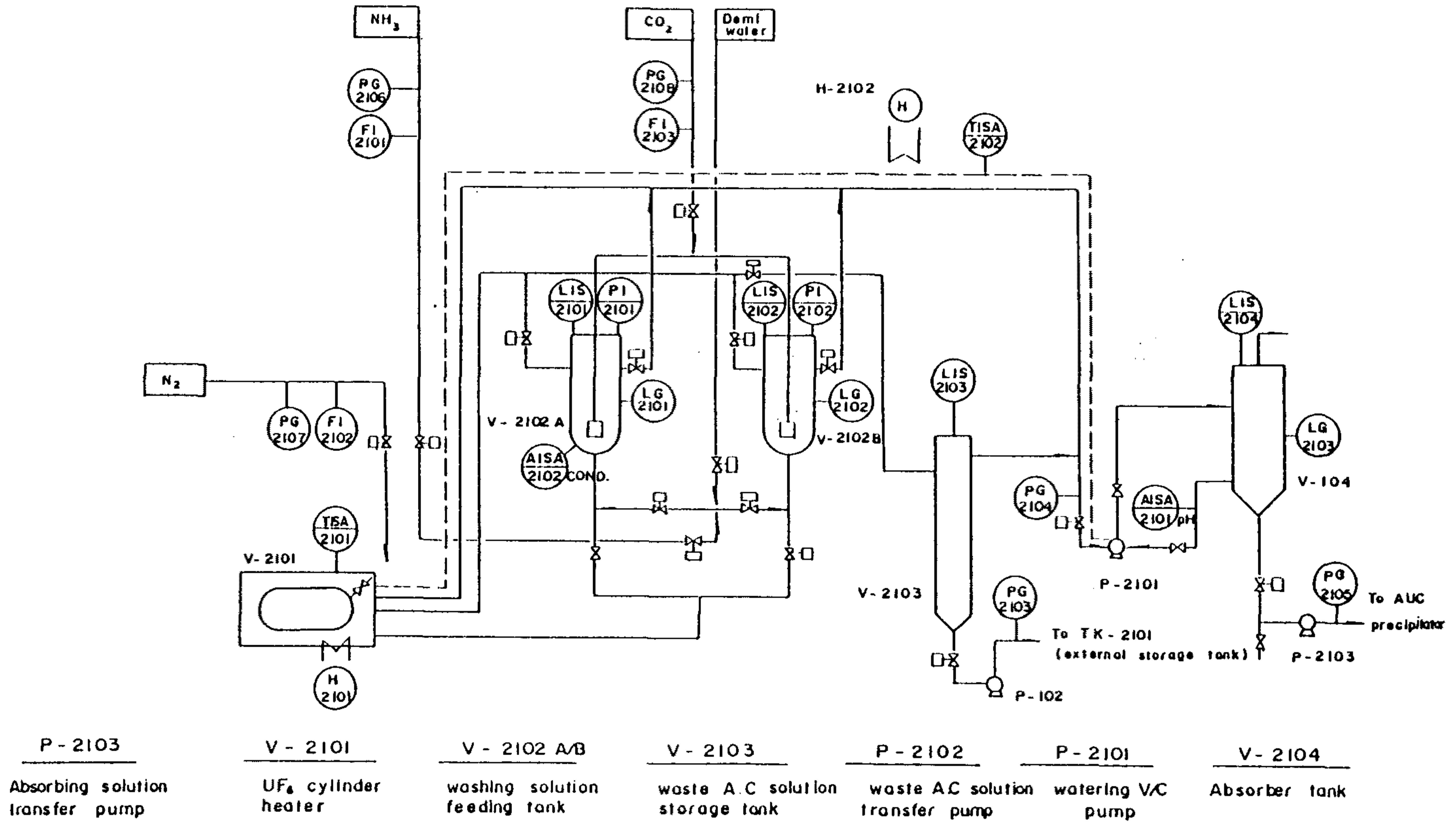


Fig. A3.10 P&I Diagram for Washing Process of UF₆ Cylinder

여 백

부록 제4절 재변환 공장 현황

목 차

1.	서 론	363
2.	재변환 시설의 공정 설명 및 조업 방법	365
	가. 주공정	366
	1) UF ₆ 기화	366
	2) AUC 침전	372
	3) AUC 여과	378
	4) 배소·환원	384
	5) 안정화	391
	나. 부수공정	394
	1) 여액 처리 공정	394
	2) 부스러기 (scrap) 회수 공정	400
	3) 메탄올 회수	408
	4) 폐액 처리	413
	다. 중앙 제어 시스템	416
3.	재변환 시설의 개선해야할 문제점	419
	가. 탄산암모늄 용액의 재활용	419
	나. 폐액처리시 발생하는 고체폐기물 처리	419
	나. 부스러기 (scrap) 회수 공정에서 ADU 입자 여과	420

그림 목 차

Fig. A4.1	Flow Diagram of AUC Conversion Process	365
Fig. A4.2	UF ₆ Storage Area	368
Fig. A4.3	Autoclave for UF ₆ Vaporization	368
Fig. A4.4	Operation Board for UF ₆ Vaporization	371
Fig. A4.5	AUC Precipitator	374
Fig. A4.6	Operation Board for AUC Precipitation	377
Fig. A4.7	AUC Filter	380
Fig. A4.8	Operation Board for AUC Filtration	383
Fig. A4.9	AUC Feeding Device	386
Fig. A4.10	Fluidization Bed Reactor	387
Fig. A4.11	Operation Board for Calcination, Reduction and Stabilization	390
Fig. A4.12	Stabilization and UO ₂ Powder Transfer Equipments . . .	392
Fig. A4.13	Operation Board for Filtrate Treatment	395
Fig. A4.14	CO ₂ Expeller	396
Fig. A4.15	UO ₄ Precipitator	398
Fig. A4.16	UO ₄ Settler and Filter	399
Fig. A4.17	ADU Precipitator	401
Fig. A4.18	ADU Precipitator and Circulation Pump	401
Fig. A4.19	ADU Filter	402
Fig. A4.20	Muffle Furnace	403

Fig. A4.21	U ₃ O ₈ Dissolver and UNH Filter	405
Fig. A4.22	Solvent Extraction Columns	407
Fig. A4.23	Operation Board for Methanol Recovery	409
Fig. A4.24	Waste Methanol Evaporator	410
Fig. A4.25	Methanol Distillation Tower and Reboiler	412
Fig. A4.26	NaF Precipitator	414
Fig. A4.27	NaF Filter	414
Fig. A4.28	Waste Liquid Storage	415
Fig. A4.29	Operation Station	417
Fig. A4.30	Process Station	417
Fig. A4.31	Semi-graphic Panel	418
Fig. A4.32	Auxiliary Panel for Utility Facilities	418

1. 서 론

재변환 시설은 경수로용 원자력 발전소에 사용되는 핵연료의 원료물질인 이산화 우라늄 (UO_2) 분말을 제조하는 시설로서 주공정은 AUC 변환 공정이다. AUC 변환 공정은 원료 물질인 저농축 UF_6 (U^{235} 함량 약 3.5 %)로부터 중간 물질인 AUC (Ammonium Uranyl Carbonate, $(NH_4)_4UO_2(CO_3)_3$) 를 거쳐 UO_2 분말을 제조하는 공정으로 1960년대 독일에서 개발되어 1970년에 상용화된 기술로서 현재 독일 이외에 스웨덴과 아르헨티나에서 적용되고 있으며 이들은 독일에 의해서 기술 전수되었다.

본 연구소에서는 1979년 기초 실험에 착수한 이래 3차례의 파이롯플랜트 (1톤, 10톤, 25톤규모) 의 설계, 건설 및 운영을 거쳐 1988년 중수로용 원자력 발전소에 사용되는 UO_2 분말 제조 시설인 변환시설을 준공하여 전량 국산 공급을 하고 있으며 본 연구소 연구, 기술진에 의해 경수로용 UO_2 분말 제조 시설인 년산 200톤규모의 재변환 시설도 설계, 건설되어 상업 운전에 들어감으로써 국내 원자력 발전소에 사용되는 UO_2 분말의 전량 국산 공급을 가능하게 하였다.

재변환 시설은 UF_6 로부터 UO_2 분말을 제조하기 위한 기화, 침전, 여과, 배소, 환원 및 안정화 공정으로 이루어지는 주공정과 우라늄 Scrap 회수, 폐액 중 우라늄, 불소 회수 및 사용후 메탄올의 회수 공정 등의 부수 공정이 연구 개발되어 시설에 적용, 운영되고 있다.

재변환시설은 130여개의 용기류, 80여개의 펌프류 및 배관, 중앙에서 조작 및 감시가 가능한 분산 제어 시스템 (DCS, Distributed Control System), 수, 배전 설비 및 기타 유틸리티 공급 설비들을 갖추고 있다.

또한 재변환 시설은 원자력 시설인 관계로 핵임계, 화재, 폭발등에 대비한

사고해석을 통해 안전성이 확보되도록 설계하였으며, 안전하고 효율적인 조업을 위하여 현재까지 본 연구소 기술진들이 조업 및 유지·보수를 위한 기술 지도를 수행하고 있다.

여기서는 현재 조업중인 재변환 시설의 주요 공정별 공정설명 및 조업방법 등을 기술하였다.

2. 재변환 시설의 공정설명 및 조업방법

AUC 재변환 공정은 그림 2.1의 공정 흐름도에서와같이 UF₆나 Scrap 회수 공정으로 부터 회수된 UN 용액으로부터 AUC 침전을 거쳐 UO₂ 분말을 제조하는 주공정과, AUC 여액중 우라늄 회수를 위한 여액 처리 공정, 공정중 발생하는 우라늄 Scrap 을 회수하기 위한 Scrap 회수 공정, 폐액중 불소 회수를 위한 액체 폐기물 처리 공정, 사용후 메탄올의 재생을 위한 메탄올 회수공정 및 사용한 UF₆ 실린더 내의 잔여 UF₆ 의 회수를 위한 UF₆ 실린더 회수 공정등으로 구성, 설치되어 운전되고 있다.

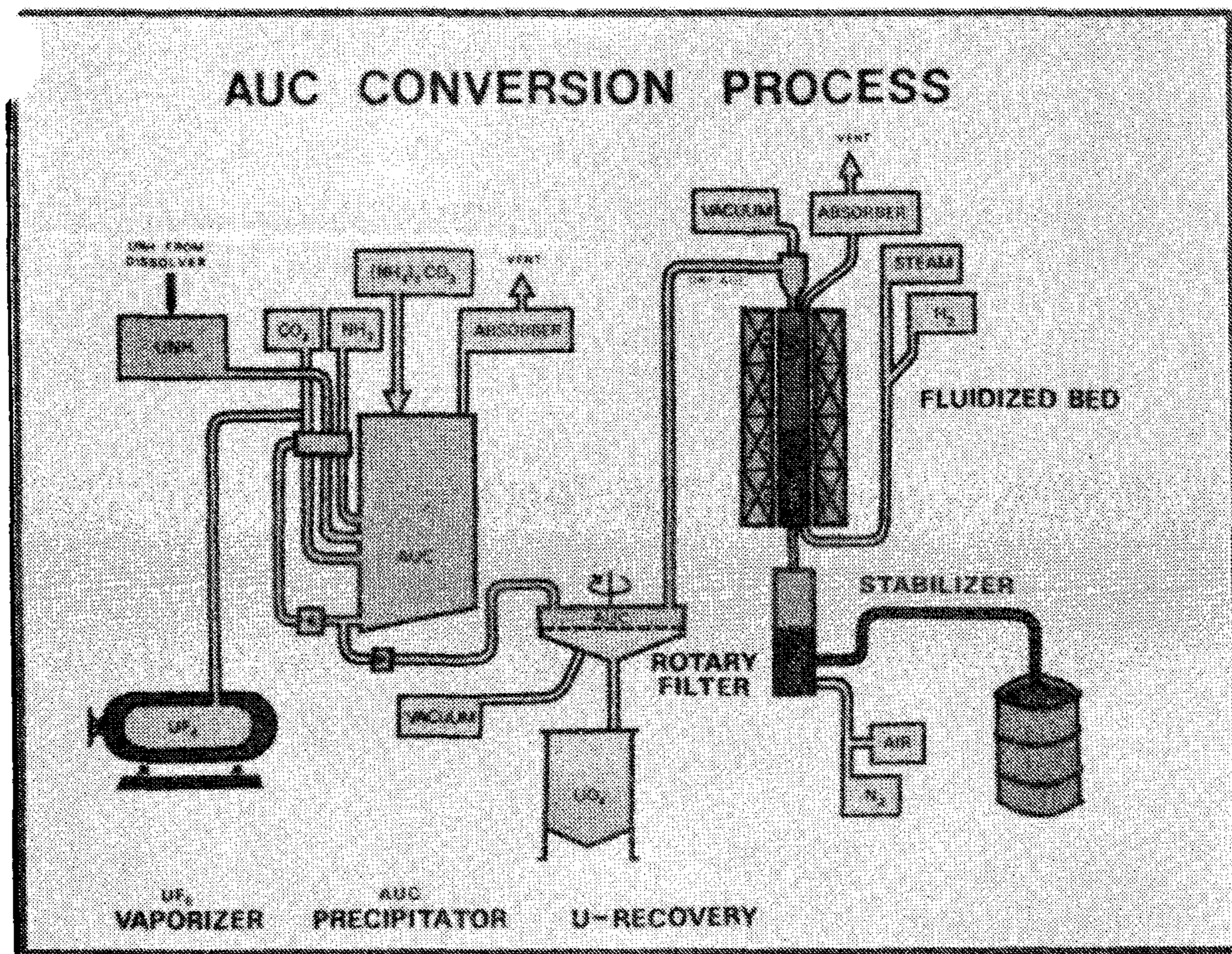


Fig. A4.1 Flow Diagram of AUC Conversion Process

가. 주공정 (Main Process)

본 공정은 원료물질로 공급되는 UF_6 나 Scrap 회수 공정으로 부터 회수된 UN 용액으로 부터 중간 생성 물질인 AUC 를 거쳐 UO_2 분말을 제조하는 주공정이다.

주공정은 UF_6 기화, AUC 침전 및 여과, 배소. 환원, 안정화의 5개 단위 공정으로 이루어져 있다.

1) UF_6 기화

원료 물질로 UF_6 실린더에 담겨 공급되는 UF_6 는 상온에서 고체상태로 존재하여 증기압이 낮기 때문에 침전 반응을 위하여 AUC 침전조로의 이송이 불가능하다. UF_6 의 삼중점 (triple point) 는 $64.4^\circ C$ 로서 이 온도 이상에서는 쉽게 기화하나 이송에 필요한 압력 유지를 위하여 본 공정에서는 포화증기에 의해 $100\sim 105^\circ C$ 로 온도를 유지하여 침전 반응에 필요한 양을 조절하면서 이송하게되며 UF_6 기화를 위한 물질 및 에너지 수지는 다음과 같다.

Batch당 UF6 공급량	280 Kg-UF6	1일 4 batch 기준
소요 열량 - 가열에 필요한 열량 - 기화에 필요한 열량	22035 Kcal/hr (25.6 KW) 20009 Kcal/hr (23.25 KW) 2025 Kcal/hr (2.35 KW)	Batch당 공급시간 : 150분 20 °C → 100 °C 100 °C 기준
포화 증기 소요량 - 가열에 필요한량 - 기화에 필요한량	102.9 Kg/batch 9.5 Kg/batch 93.4 Kg/batch	105 °C 포화증기 기준

외국으로부터 수입되어 Fig.A4.2 에서와 같이 야외 저장 지역에 저장된 UF₆ 실린더는 재변환 시설내로 운반되어 UF₆ 기화기 (Fig.A4.3) 내에 장착되어 일정 압력 및 온도로 제어 되어 공급되는 포화증기에 의해 가열되어 기체상태의 UF₆를 AUC 침전공정으로 공급하게되며 UF₆ 실린더 교체를 위한 작업을 제외한 모든 조작은 중앙제어실에서 조작되어지며 감시된다.

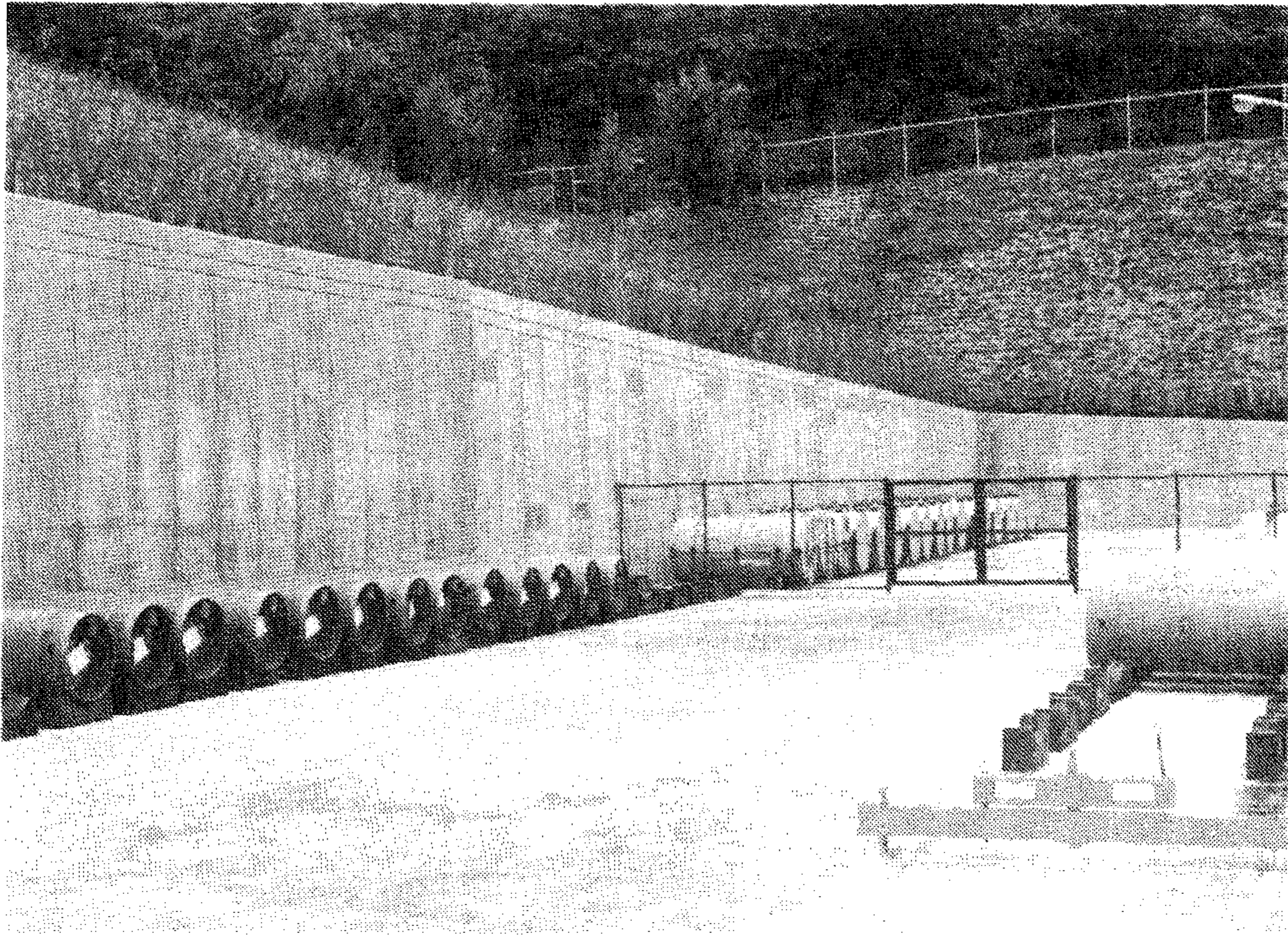


Fig. A4.2 UF_6 Storage Area

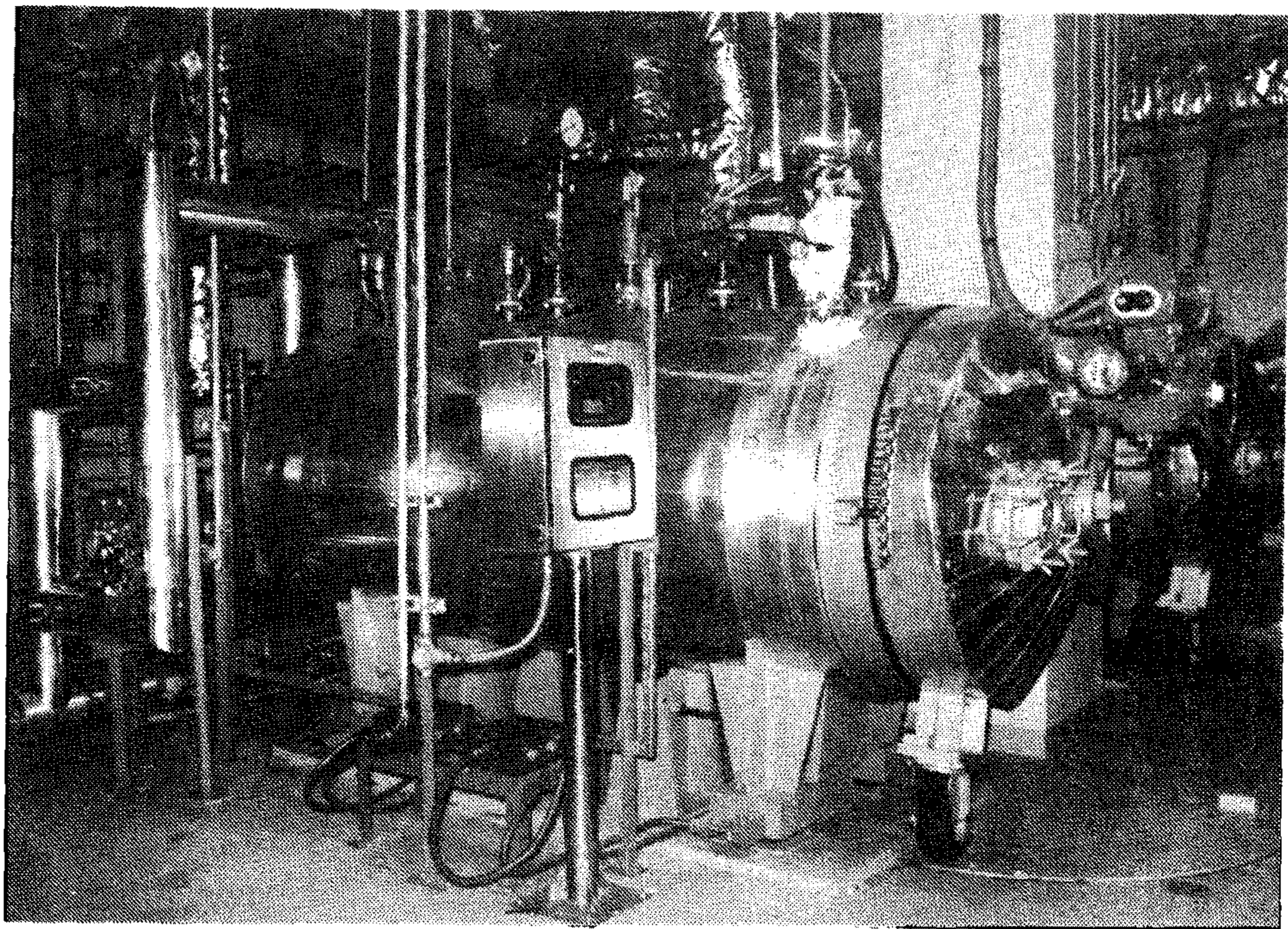


Fig. A4.3 Autoclave for UF_6 Vaporization

가) UF₆ 기화 공정 세부 작업 내용

- (1) UF₆ 실린더 교체 : 완전히 사용한 빈 UF₆ 실린더의 해체 작업으로부터 UF₆ 가 충전된 새 실린더의 장착 및 탄산가스 (CO₂)에 의한 누출 시험까지의 작업
- (2) UF₆ 의 예열 : UF₆ 실린더의 급가열 및 급냉각은 위험하므로 야외에서 저장된 UF₆ 실린더를 서서히 예열하여 80 °C 까지 올리는 작업
- (3) UF₆ 의 기화 : 80 °C 의 예열 단계에서 100 °C 가열하고 UF₆ 를 다음 공정인 AUC 침전조로 공급하기 위한 준비 완료까지의 작업

나) UF₆ 기화 공정 조업 절차 (Fig.A4.4 참조)

(실린더 교체)

- (1) UF₆ 실린더를 교체하여야 하는 UF₆ 기화기의 자동발브를 닫는다.
- (2) UF₆ 실린더의 무게를 확인한다.
- (3) 기화기 내부의 온도가 80 °C 이하가 되도록 기다린 후 기화기 문에 부착된 안전핀을 열어 기화기 내부의 압력을 감소시킨다.
- (4) UF₆ 기화기의 문을 토크렌치로 돌려 10cm 정도만 열어둔다.
- (5) UF₆ 기화기 내부의 온도가 60 °C 이하가 되면 기화기 문을 열고 universal joint 를 해체한다.
- (6) UF₆ 기화기 내부의 온도가 UF₆ 실린더와 UF₆ 이송 배관을 연결해 주는 pig tail을 손으로 만질수 있을 정도 (약 30 °C) 로 냉각되면 pig tail 을 분리 해체한다.

- (7) UF₆ 기화기 앞에 레일을 연결하고 빈 실린더를 레일위로 옮긴후 새 UF₆ 실린더를 대차 및 크레인을 이용하여 기화기 내부로 넣는다.
- (8) Universal joint 를 연결하고, pig tail 및 가스켓을 넣고 문을 닫은후 저울을 "ZERO" setting 하고 문을 다시 연다.
- (9) UF₆ 실린더의 밸브의 위치가 12시 정방향인지를 확인한후 pig tail 을 조립한다.
- (10) 의 탄산가스 (CO₂) 를 4 Kg/cm² G 의 압력으로 공급하여 연결 부위의 누출 여부를 확인후 20분간 방치하여 압력의 변화가 없으면 문을 닫고 문을 잠근다.

(예 열)

- (1) 설치된 포화증기 발생기로부터 포화증기를 공급하면서 80 °C 까지 다음의 3단계로 서서히 예열한다. 1단계 : 50 °C , 2단계 : 65 °C, 3단계 : 80 °C
- (2) UF₆ 실린더는 서서히 가열되어야 하므로 80 °C 까지 예열하는데 소요되는 시간이 3시간 이상이 되도록 한다.

(기 화)

- (1) UF₆ 기화 작업을 시작하기 전에 UF₆ 누출시 확인을 위한 pH 측정기가 wet 상태로 보정되었는지와 포화증기의 공급압력이 0.2 kg/cm² G 이하인지를 확인한다.
- (2) UF₆ 기화기 내부로 포화증기를 공급하면서 기화기 내부 온도 설정치를 100 °C 로 올려 놓는다.

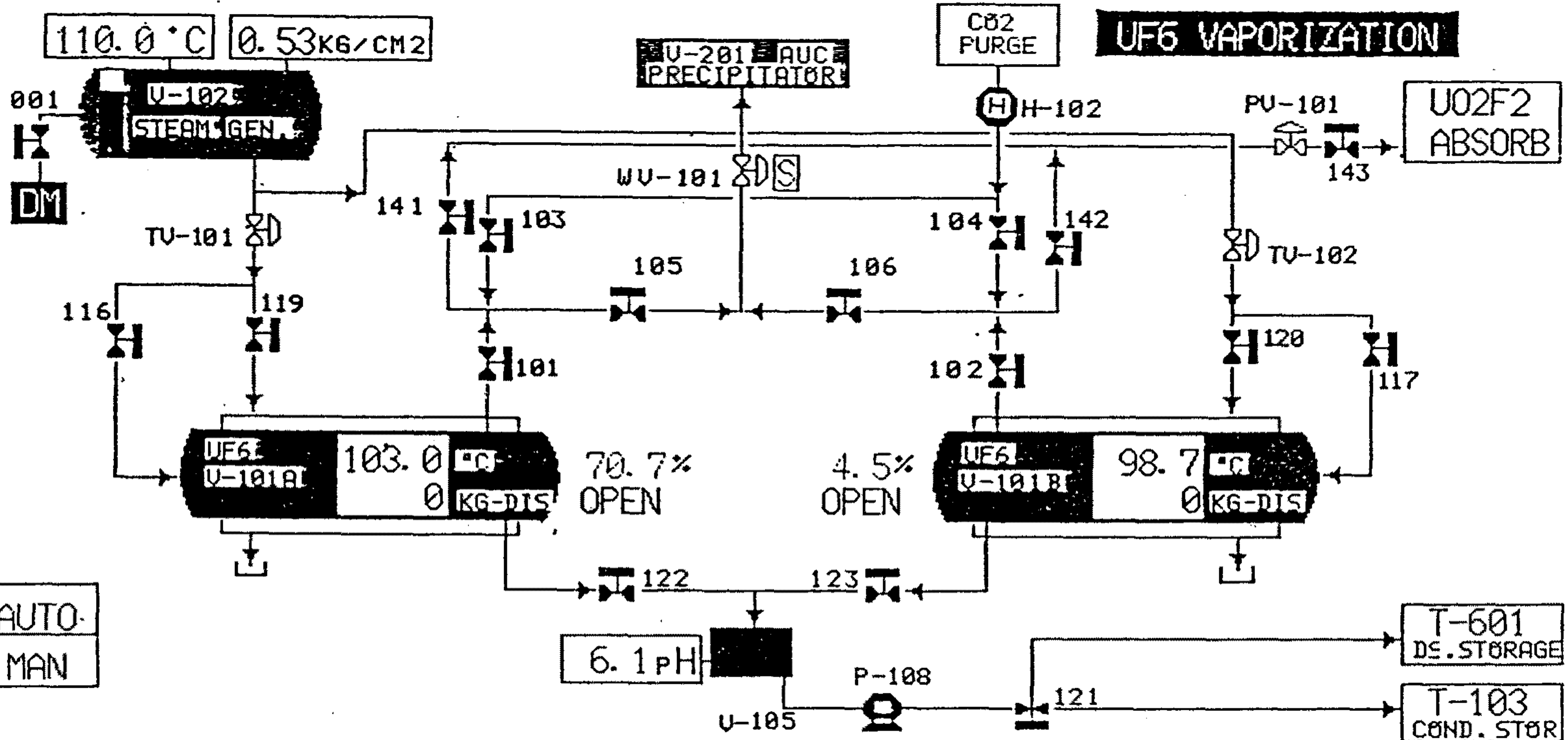
ALM ANN

06/05 02:15

110.0 °C 0.53KG/CM2

PR

UF6 VAPORIZATION



AUTO
MAN

	HS-103A	HS-104A	HS-103B	HS-104B	SW-108	HS-P108	SW-101	SW-105	SW-106
	OUT HEAT	IN HEAT	OUT HEAT	IN HEAT	TRANSFER SELECT	CONDENST TRANSFER	U-101A/B SELECT	H-102	H-101
							A OF B		
	UF6 VAPO RIZATION	U02F2 AB SORPTION	UF6/AUC PREC. 1	UHF/AUC PREC. 1	AUC OFF GAS ABS.	AUC FILT RATION 1	FILTRATE TREAT. 1	CAL/RED/ STABIL. 1	

Fig. A4.4. Operation Board for UF₆ Vaporization

(3) UF_6 기화기내의 온도가 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 로 유지되면 비로서 UF_6 를 다음 공정으로 공급하기 위한 UF_6 기화 공정의 준비가 완료된다.

2) AUC 침전

AUC 침전 공정은 기화된 UF_6 를 물, 탄산가스 (CO_2), 암모니아 (NH_3) 와 반응시켜 중간물질인 AUC 입자를 생성시키는 공정이다. 이 공정은 핵임계 제어를 위하여 slab 형태의 침전조 (Fig.A4.5 참조) 를 사용하고 균일한 혼합을 위하여 순환 펌프를 사용하며, 특수한 흡수 노즐을 설치하여 CO_2 가스의 흡수가 용이하도록 하였다. 조업은 예열, 침전, 숙성, 냉각의 4단계로 이루어지는 회분식으로 운전되며 pH (8.0~8.2) 및 반응온도 ($60\text{ }^\circ\text{C}$) 유지가 중요하다. 또한 반응후 폐가스는 흡수조로 흡수되어 초기용액으로 사용된다. AUC 침전 반응을 위한 물질 및 에너지 수지는 다음과 같다.

초기용액 : 821 l - Demi water : 410 l - AUC 세척용액 : 300 l - AUC 흡수조용액 : 81 l - UO2F 용액 : 30 l					
UF6및 가스 공급량	예 열 (25분)	침 전 (150분)	숙 성 (5분)	냉 각 (30분)	계
- UF6		280Kg/B			280Kg/B
- CO2	*1) 5.3Kg/B	160Kg/B	5.3Kg/B	16.0Kg/B	186.6Kg/B
- NH3		163.9Kg/B	5.5Kg/B	-	169.4Kg/B
- Air	2.3Kg/B	13.5Kg/B	0.5Kg/B	8.1Kg/B	24.4Kg/B
온수및냉각 수 소요량					
-온수 (65 °C기준)	*2) 3020Kg/B (30200Kcal /B)				3020Kg/B
-냉각수 (30 °C기준)		* 3) 13570Kg/B (135700 Kcal/B)	*4) 5840Kg/B (29200 Kcal/B)		

* 1) CO₂ 공급 시간 : 5분

* 2) 예열 시간 : 20분, ▲T : 10 °C

* 3) ▲T : 10 °C

* 4) ▲T : 5 °C

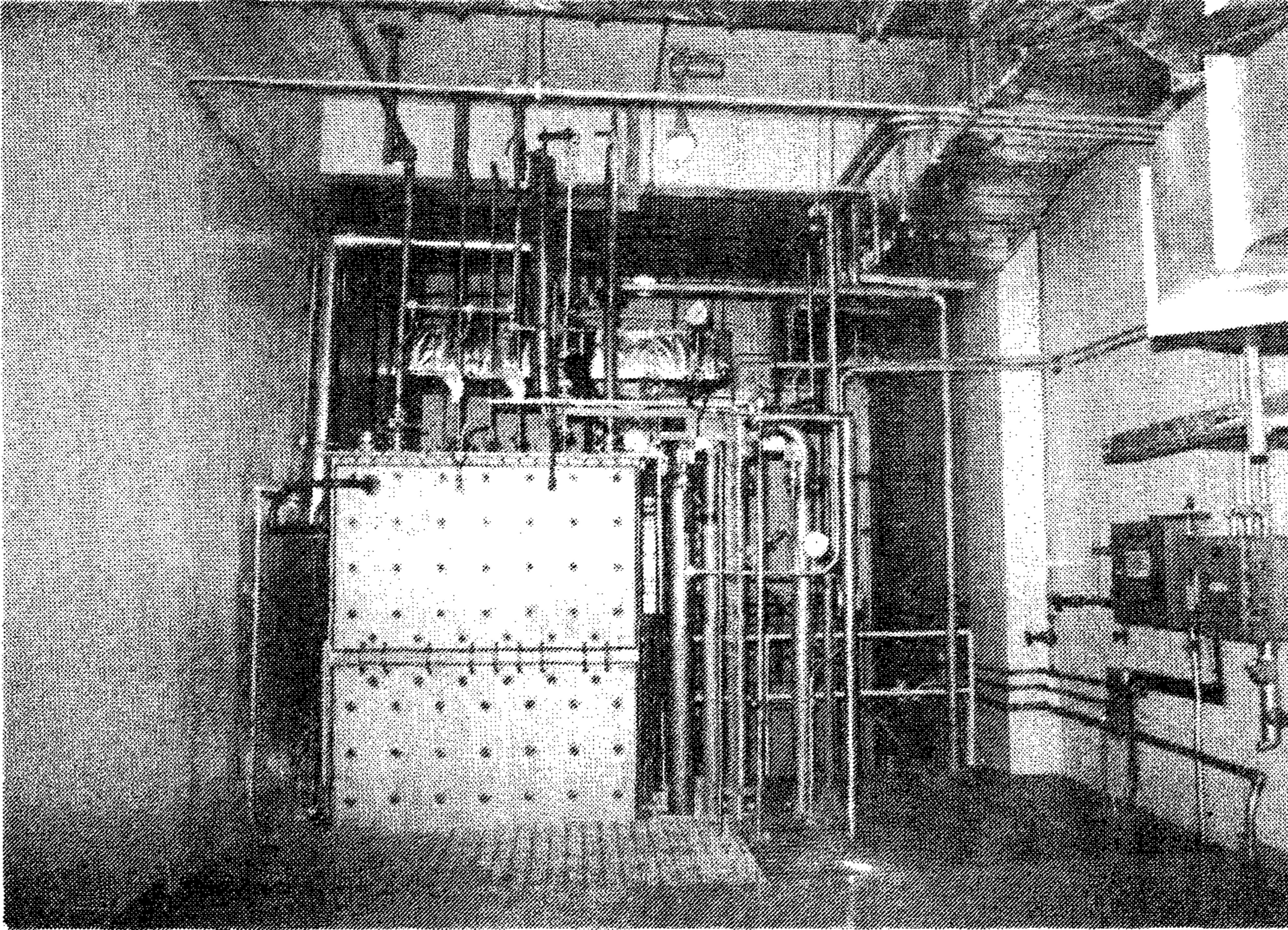


Fig. A4.5 AUC Precipitator

앞공정에서 UF₆ 기화기가 100 °C 로 유지되고, 침전조에 상기의 초기용액 이 예열, 침전, 숙성, 냉각의 순서에 의해 조업이 이루어지면 UF₆ 의 공급 은 침전 과정에서 일정량으로 150분간 된다.

가) AUC 침전 공정의 세부 작업 내용

AUC 침전 반응은 다음과 같이 4단계의 회분식으로 운전된다.

단계	시간(분)	온도(°C)	목 적	주입가스 및 시약
예 열	25	상온→50	초기 반응 조건 조절	공기, 탄산가스, 암모니아
침 전	150	60 ± 1	AUC 침전	UF ₆ (또는 UN 용액) 공기, 탄산가스, 암모니아
숙 성	5	60	최종조건의 조절	암모니아, 공기, 탄산가스
냉 각	30	→ 30	미반응 우라늄 감소	공기, 탄산가스

나) AUC 침전 공정 조업 절차 (Fig. A4.6 참조)

- (1) UF₆ 기화기의 조건이 UF₆ 기화 및 AUC 침전 공정에 적합한가 확인한다.
- (2) 온수, 냉각수 및 가스 (탄산가스, 암모니아, 공기) 의 공급이 가능한 지 확인한다.

(3) 다음의 순서로 초기용액을 AUC 침전조로 공급한다.

용액의 종류	용액의 량	비 고
AUC 흡수조 용액	82 l	침전조 반응가스 흡수용액
AUC 세척 용액	300 l	AC 용액
순수 (demi-water)	410 l	
UO ₂ F ₂ 용액	30 l	UF ₆ 실린더 흡수 용액

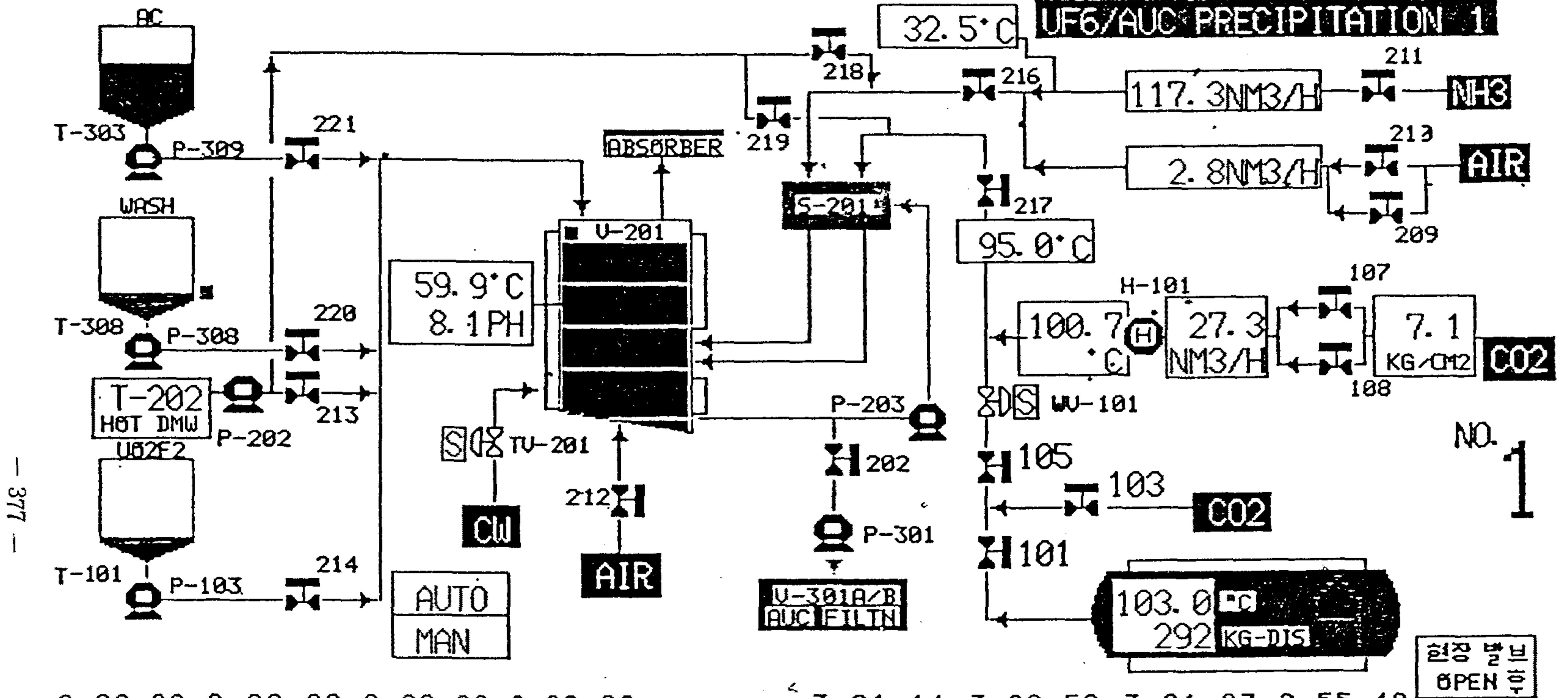
- (4) 침전조 반응가스 흡수조의 순환 펌프를 작동 시킨다.
- (5) AUC 순환펌프를 작동시켜 침전조내의 초기용액을 순환시킨다.
- (6) 온수 및 CO₂, 압축공기를 공급하여 AUC 침전조의 내부 온도를 50 °C 가 될때까지 예열한다.
- (7) 한 batch 생산을 위해 공급할 UF₆ 의 량을 결정 (270~310 Kg.UF₆) 하여 설정한다.
- (8) AUC 침전조의 온도가 50 °C 에 이르면 침전조 내부 온도가 60 °C로 유지되도록 온도 설정치를 부여한다.
- (9) UF₆ 공급 배관에 탄산가스를 7Nm³/hr 의 유량으로 약 5분간 공급하여 공급 배관의 상태가 정상인지 확인한다.
- (10) 암모니아 가스의 공급을 시작하여 공급량이 다음과같이 유지되도록 한다.
- 암모니아 : 115~120 Nm³/hr
 - 탄산가스 : 28~ 30 Nm³/hr
 - 압축공기 : 3~ 4 Nm³/hr

H I ALM ANN

PR

06/05 09:00

UF6/AUC PRECIPITATION 1



- 377 -

0	00	00	0	00	00	0	00	00	0	00	00	3	21	14	3	20	59	3	21	07	2	55	48
HS-P309	HS-P308	HS-203	HS-P103	HS-P203	SW-217	SW-212	SW-214	HS-205	HS-221														
AC FD	WASH FD	DEMI FDU02F2	FDAUC CIR	CO2 FD	AIR FD	NH3 FD	UF6/UNH FD	UF6 LINE FLUSH															
					1 OF 1/2	3 OF 1	A OF ON																
UF6 VAPORIZATION	U02F2 ABSORPTION	UF6/AUC PRECIPITATION	UF6/AUC PRECIPITATION 2	UNH/AUC PRECIPITATION 1	AUC OFF GAS ABS.	AUC FILTRATION 1	FILTRATE TREATMENT 1																

Fig. A4.6. Operation Board for AUC Precipitation

- (11) (7)번에서 설정된 UF₆를 150분내에 유량이 일정하게 공급되어질 수 있도록 공급 밸브를 조절한다.
- (12) AUC 침전조 용액의 pH (8.0~8.2) 및 온도 (60 °C)가 설정치로 유지되는지를 감시한다.
- (13) UF₆ 는 150분간 설정된 UF₆ 량의 공급이 완료되면 UF₆ 의 공급을 중단한다.
- (14) AUC 침전조의 내부 온도 설정치를 25 °로 변경한다.
- (15) UF₆ 공급 중단후 5분 경과하면 암모니아 공급을 중단하고 압축 공기의 공급량은 3배로, 탄산가스 공급량은 ½ 로 줄인다.
- (16) UF₆ 중단후 30분 경과하고 AUC 침전조의 온도가 30 °C이하로 내려가면 AUC 순환 펌프를 중단하고 침전조 하부의 bubbling air 를 제외한 모든 가스의 공급을 중단한다.

3) AUC 여과

본 공정은 AUC 침전 공정에서 생성된 AUC 입자 (평균 입도 30 μm) 를 AUC 여과기로 이송하여 진공펌프를 이용하여 용액으로부터 AUC 입자를 분리한 후 불순물 세척 및 건조를 하여 다음 공정으로 이송이 가능하도록하는 공정이다. 본 공정은 AUC slurry 이송, AUC 침전조 세척, 2차 AUC slurry 이송, 탄산암모늄 용액 세척, 1차 메탄올 세척 및 2차 메탄올 세척의 6단계가 연속으로 수행된다. 본 공정의 물질 수지는 다음과 같다.

구 분	이송량	여과시간	비 고
AUC slurry이송	920 1	30 분	AUC slurry (AUC : 422 Kg/B)
AC 용액 세척	300 1	10 분	공정발생중 AC용액 사용
1차메탄올 세척	165 1	10 분	앞 batch 에서 1차 사용한 메탄올
2차메탄올 세척	165 1	10 분	새 메탄올 사용 (순도 98%이상)

AUC 여과조는 핵임계에 대비하여 납작한 slab 형태 (Fig.A4.7 참조)를 갖추고 있으며, 고.액분리를 위하여 여과포가 내부에 장착어 있고 AUC 분말을 다음 공정으로 이송하는데 용이하도록 회전장치를 설치 하였으며, AUC의 공급량을 조절할 수 있는 장치가 부착되어 있다. 모든 조작은 중앙제어실에서 각 단계별 조작 스위치에의해 관련된 기기들의 작동이 연계되어 자동으로 운전된다.

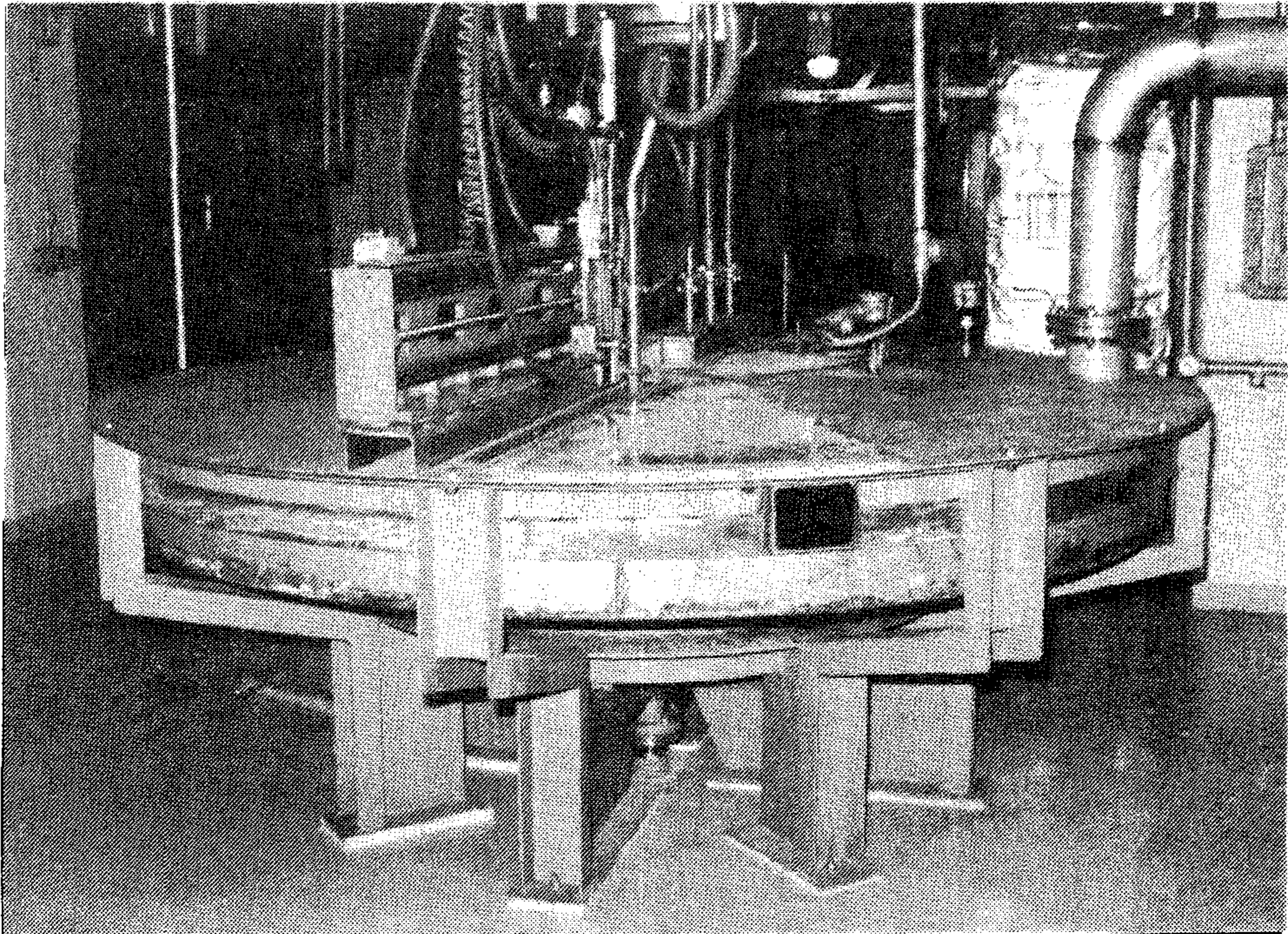


Fig. A4.7 AUC Filter

가) AUC 침전 여과 공정 세부 작업 내용

- (1) AUC 침전 조업후 모액중의 입자로 존재하는 AUC 를 AUC 입자와 여액으로 분리하고 건조시키는 작업
- (2) AUC 여과를 위하여 진공 펌프 및 기.액 분리조와 여액 중간 저장조 들의 적절한 연계 운전이 수행된다.
- (3) 여과후 AUC cake 내에 불소 함유되어 있는 함량을 줄이기 위하여 AC (탄산암모늄) 용액으로 세척하고, 건조를 위하여 메탄올로 세척한다.
- (4) 여과 작업은 다음의 7단계의 연속으로 수행한다.

단 계	여 과 물 질	여과시간(분)
1차 AUC 슬러리 이송	AUC 침전모액	30
AUC 침전조 세척	-	30
2차 AUC 슬러리 이송	AUC 침전모액	20
AC 용액 세척	탄산암모늄용액	60
1차 메탄올 세척	메 탄 올	20
2차 메탄올 세척	메 탄 올	30
건 조	-	

나) AUC 여과 공정 조업 절차 (Fig. A4.8 참조)

- (1) 사용하고자 하는 AUC 여과기가 비워져 있는지 확인한다.
- (2) 진공펌프를 위한 수봉수 공급 펌프를 작동시켜 수봉수를 공급한다.
- (3) 1차 AUC슬러리 이송 스위치를 누르면 진공 펌프 작동, 여액 이송 펌프 작동, AUC slurry이송 펌프 작동의 순서에 의해 AUC 슬러리 이송이 이루어진다.
- (4) 이송이 완료되면 스위치를 "OFF" 시켜 AUC 슬러리 이송 펌프의 작동을 정지한다.
- (5) 여과된 여액을 여액 이송 펌프에 의해 AUC 침전조로 이송하고, AUC 순환펌프를 3~5분간 작동시킨다.

- (6) AUC 침전조 세척 용액을 이송하는 스위치를 누르면 (3)과 동일한 순서로 작동된다.
- (7) 이송이 완료되면 스위치를 "OFF" 시켜 AUC 슬러리 이송 펌프의 작동을 정지시킨다.
- (8) AUC 여과기내의 AUC cake 를 탄산암모늄 용액으로 세척하기 위해 탄산암모늄 용액 이송 펌프를 작동시켜 탄산암모늄용액을 AUC 여과기로 공급한다.
- (9) 일정량의 공급이 완료되면 탄산암모늄 용액 이송펌프는 작동이 중단되고 (3)과 동일한 순서로 여과가 이루어지며 1시간후 동작이 완료된다. 이 시간이 충분치 않으면 AUC cake 내에 탄산암모늄이 많이 잔존하여 다음 메탄을 세척시 탄산암모늄이 염색이되어 건조가 용이하지 않으며 딱딱해진다.
- (10) 전 batch 에서 2차 메탄을 (새메탄을) 세척에 사용된 메탄올이 저장된 탱크로부터 펌프를 작동시켜 메탄올을 AUC 여과기로 이송하여 AUC cake 를 세척한다. (1차 메탄을 세척)
- (11) 옥외 저장조에 저장된 새 메탄올을 펌프로 AUC 여과기로 이송하여 AUC cake 를 다시 세척한다. 이때 메탄올을 바로 여과하지 않고 30분간 대기하였다가 여과한다. (2차 메탄을 세척)
- (12) 진공펌프에 의한 건조를 시작하여 건조될때까지 수행한다. (5~7시간 소요)
- (13) 각 여액을 용액별로 저장탱크에 여과기 분리 저장된후 각 후처리 공정으로 보낸다.

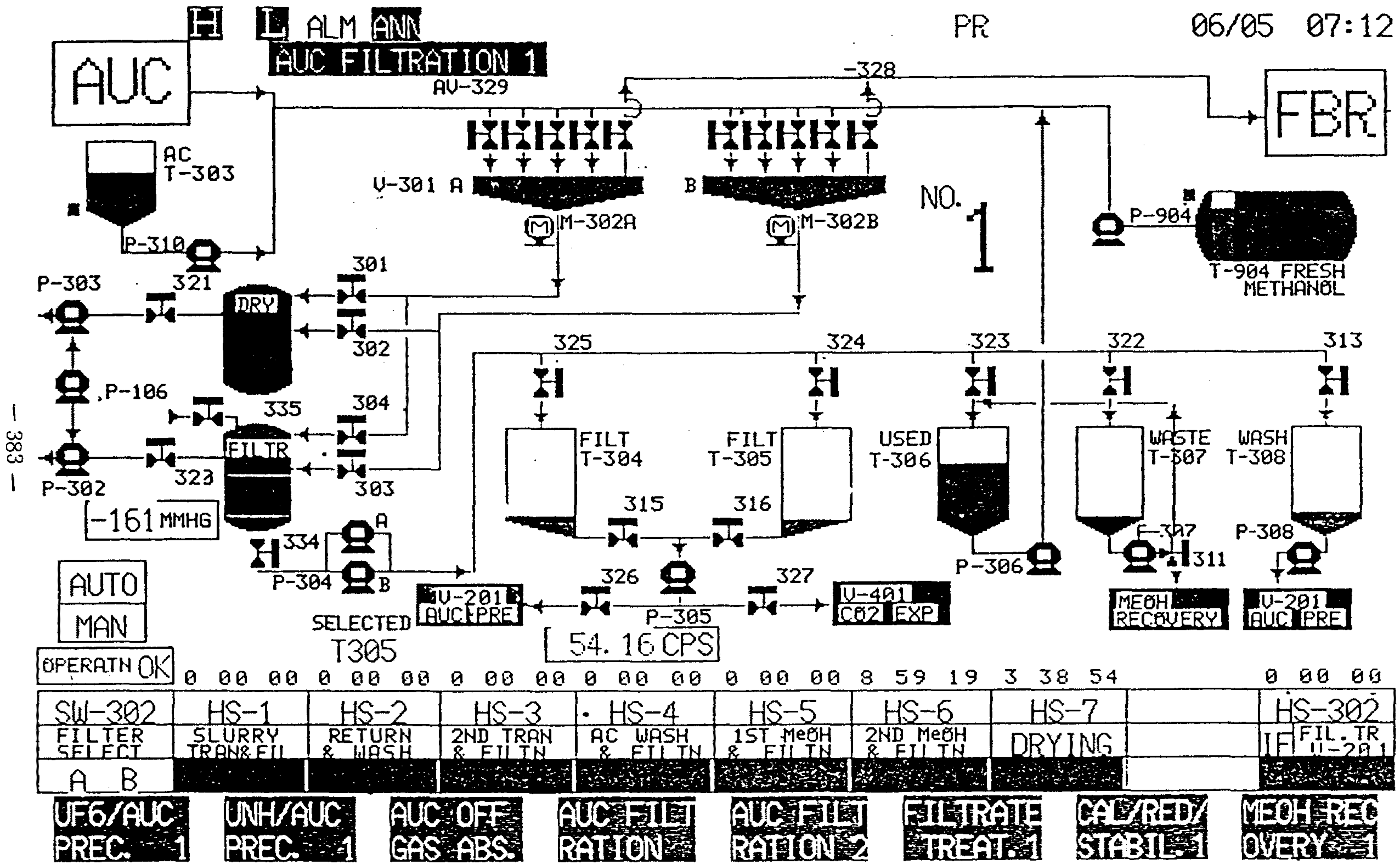


Fig. A4.8. Operation Board for AUC Filtration

4) 배소. 환원

본 공정은 AUC 여과 공정에서 건조된 AUC 분말이 진공펌프에 의해 이송되어 일정량씩 유동층 반응기로 공급되어 UO_2 분말로 변화시키는 공정이다. AUC 입자는 유동층 반응기에서 $180\text{ }^\circ\text{C}$ 부근에서 분해되기 시작하여 UO_3 가 되고 또 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 부근에서 U_3O_8 까지 분해되는 배소과정과 $420\text{ }^\circ\text{C}$ 부근에서 수소 (H_2) 와 반응하여 UO_2 로 환원된다. 배소. 환원은 유동층 반응기 내에서 동시에 일어나게 되며 반응속도를 충분히 빠르게 하기 위하여 AUC 공급중의 유동층 반응기내의 온도를 $520\text{ }^\circ\text{C}$ 로 유지한다. 반응가스는 수소이고 유동화 가스는 포화 증기를 사용하며 그 과정은 다음과 같다.

단 계	온 도	소요시간	공 급 가 스
AUC 공급	$520\text{ }^\circ\text{C}$	210분	수소, 포화증기
가 열	$650\text{ }^\circ\text{C}$	20분	수소, 포화증기
열가수분해	$650\text{ }^\circ\text{C}$	60분	포화증기
재 환 원	$650\text{ }^\circ\text{C}$	30분	수소, 포화증기
건 조	$550\text{ }^\circ\text{C} \leftarrow$	5분	질소

또한 본 공정의 물질 및 에너지 수지는 다음과 같다.

물질수지 (AUC 418.9 kg/B 기준)				
단 계	가 스	수소 (H ₂)	포화증기(H ₂ O)	질 소
AUC 공급		0.5 Kg/B	143.5 Kg/B	-
가 열		0.2 Kg/B	9.5 Kg/B	
열가수분해		-	24.2 Kg/B	
재 환 원		0.08 Kg/B	11.5 Kg/B	
건 조				2.0 Kg/B
		0.78 Kg/B	188.7 Kg/B	2.0 Kg/B
에너지 수지 (AUC 418.9 kg/B 기준)				
단 계	가 스	소 요 열 량	비 고	
AUC 공급		22968 Kcal/B		
가 열		2951 Kcal/B		
열가수분해		6020 Kcal/B		
재 환 원		3261 Kcal/B		
건 조		필 요 없 음		

유동층 반응기내로 공급되는 AUC분말의양이 일정하도록 하기위하여 pinch 발브라는 특수장치 (Fig.A4.9 참조) 가 설치되었으며 유동층 반응기는 가열을 위해 외부에 전기 heater (128.4 KW) 가 설치되어 있으며 재질은 온도 및 부식을 고려하여 특수 재질 (incoloy 800) 을 선정하여 제작되었다 (Fig.A4.10 참조)

또는 유동층 반응기내의 상부에는 반응시 분해되는 폐가스 방출시 우라늄 분말의 누출을 막기 위하여 소결 금속 여과기 ($10\ \mu\text{m}$)가 설치되어 있으며 핵임계 방지를 위하여 B₄C 분말로 채워진 중성자 흡수제가 설치되어 있다.

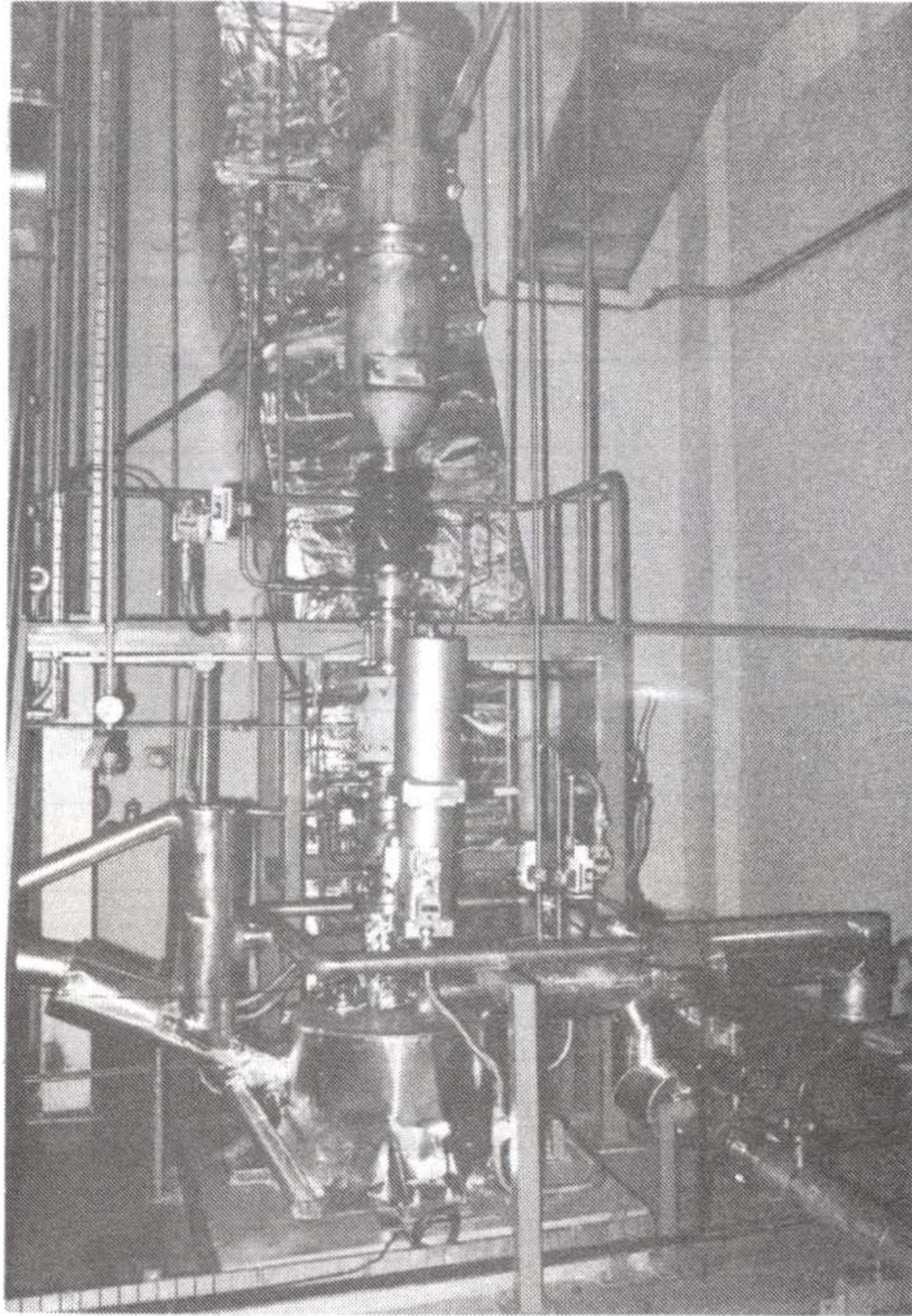


Fig. A4.9 AUC Feeding Device

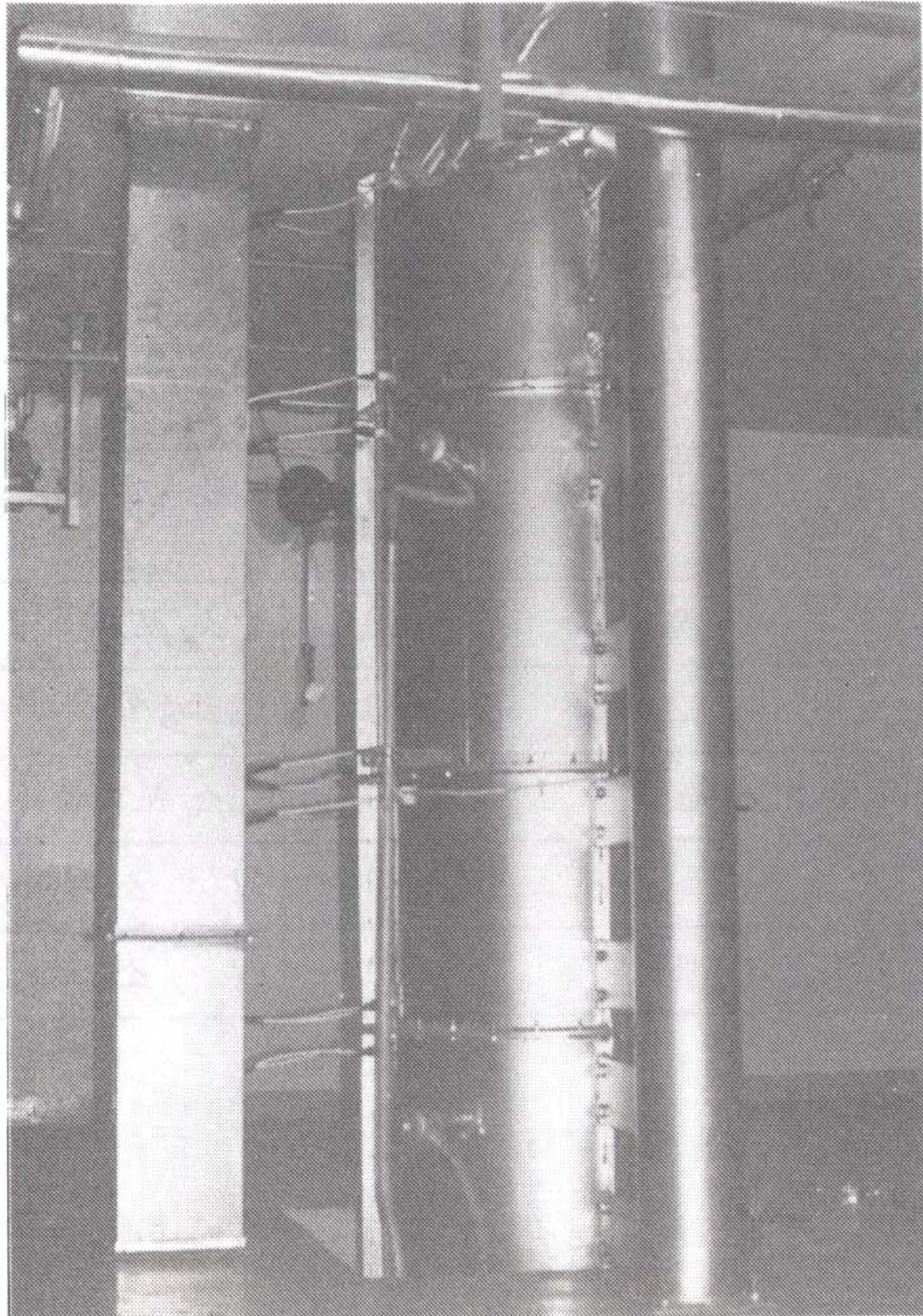


Fig. A4.10 Fluidization Bed Reator

가) 배소. 환원 공정 세부 작업 내용

배소. 환원 공정은 AUC 여과기로 부터 이송된 AUC 입자들이 유동층 반응기 내에서 배소과정을 거쳐 UO_3 형태로 되고 수소가스와 반응하여 UO_2 로 환원되며 그 과정은 다음 6단계로 이루어진다.

단 계	목 적	온도 °C	분 위 기	시간(분)
AUC 공급	AUC 공급 및 배소. 환원	520	수소/포화증기	210
가 열	가 열	650	수소/포화증기	20
열가수분해	분말 특성 조정	650	포화증기	60
재 환 원	O/U 비 조정	650	수소/포화증기	30
건 조	수분 제거	550	질 소	5
배 출	UO_2 분말 배출	550	질 소	7

나) 배소. 환원 공정의 조업 절차 (Fig.A4.11 참조)

- (1) 수소, 질소, 포화증기 및 냉각수등의 공급이 가능한지 확인한다.
- (2) 공급되는 포화증기의 압력 (약 4 kg/cm² G)을 확인하고 유동층 반응기로 주입하기전 예열기 하부에서 응축액을 배수한다.
- (3) AUC 분말의 건조 상태를 확인한다.
- (4) 유동층 반응기와 안정화기 사이의 중간 밸브와 cone 밸브 사이에 질소를 1.5Nm³/hr 로 공급한다.

(5) 유동층 반응기에 설치된 전기 heater의 온도 조업 변수값이 다음과 같은지 확인한다.

Heater 위치	설정온도(°C)	상한온도(°C)	하한온도(°C)
상 부	620	700	400
중 상 부	620	700	400
중 하 부	640	700	400
하 부	640	700	400
1차 예열기	370	400	250
2차 예열기	700	700	520

- (6) 폐가스 흡수설비의 순환 펌프를 작동 시킨다.
- (7) 포화증기의 공급을 시작하여 공급을 조절한다. (공급량 : 30kg/hr)
- (8) 수소의 공급을 시작하여 공급량을 조절한다. (공급량 4.5~5Nm³/hr)
- (9) AUC 분말을 공급할 여과기를 선택한후 AUC분말 이송 진공 펌프를 작동 시킨다.
- (10) AUC 공급 장치인 pinch 발브의 작동이 정상인지 초기 3분 정도 공운전 한다.
- (11) AUC 여과기를 회전 시키면서 내부에 설치된 칼날을 내려 AUC분말의 공급을 시작하고 유동층 반응기내의 AUC분말 공급 부분의 온도 설정치를 530 °C 로 조정한다.
- (12) 유동층 반응기내의 소결 금속 여과기의 청소를 위해 back flushing 을 한다.

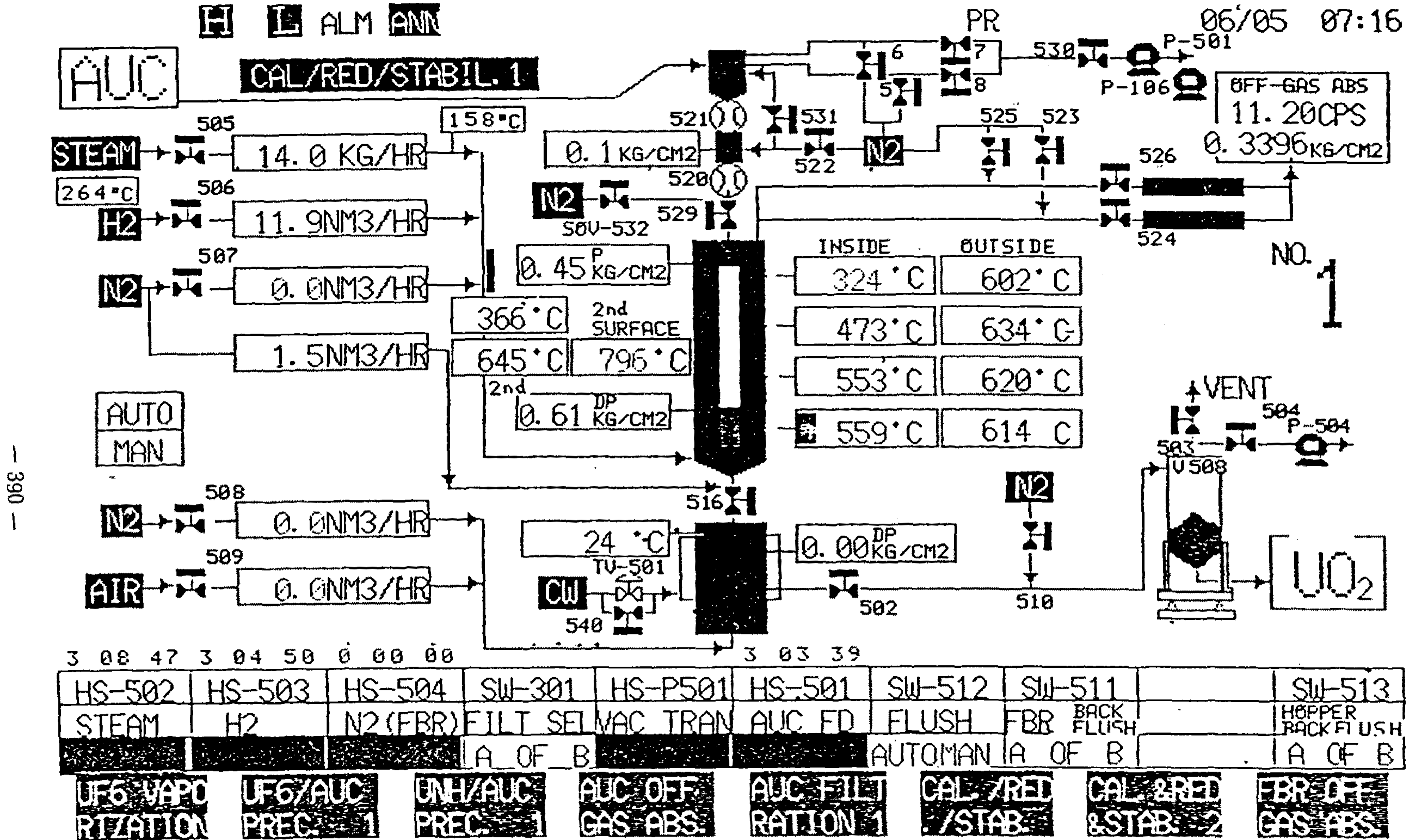


Fig. A4.11. Operation Board for Calcination, Reduction and Stabilization

- (13) 유동층 반응기내의 AUC 의 공급이 완료되면 AUC hopper 를 back flushing 한다.
- (14) AUC 분말 공급 부분의 온도 설정치를 650 °C 로 조정하여 가열을 시작 한다.
- (15) 유동층 반응기 내의 온도가 650 °C 로 유지되면 수소 공급을 중단하여 열숙성 (열가수분해) 을 1시간 동안 수행한다.
- (16) 열숙성 시간이 경과하면 수소를 공급하여 30분간 재환원한다.
- (17) 재환원이 끝나면 수소 및 포화증기의 공급을 중단하고 질소를 공급 (30Nm³/hr) 하여 5분간 건조한다.
- (18) 건조가 끝나면 유동층 반응기 하부의 cone 밸브와 유동층 반응기와 안정화기 사이의 중간 밸브를 열어 UO₂ 분말을 안정화기로 배출한다.

5) 안정화

유동층 반응기로 부터 안정화기로 배출된 UO₂ 분말은 공기중에서 매우 불안정하여 U₃O₈ 까지 산화되며, 이 속도는 빨라 적열되기까지 한다.

따라서 산소 분위기에서 온도를 제어하며 UO₂ 분말의 표면을 산화시켜 공기중에서 안정한 U₄O₉ 또는 U₃O₈ 의 표피를 만드는 것으로 이 공정에서도 유동층 반응기 (Fig.A4.12 참조) 를 사용한다. 본 공정의 물질 및 에너지 수지는 다음과 같다.

소요량 단계별	질소 (N2)	압축공기	냉각수	시간(분)
1차 냉각	38.32 Kg/B	-	($\Delta T: 10^{\circ}C$) 991 Kg/B	40
산화	20.75 Kg/B	8.3 Kg/B	($\Delta T: 10^{\circ}C$) 86 Kg/B	30
2차 냉각	22.32 Kg/B	-	($\Delta T: 5^{\circ}C$) 470 Kg/B	20
계	81.39 Kg/B	8.3 Kg/B	1547 Kg/B	90

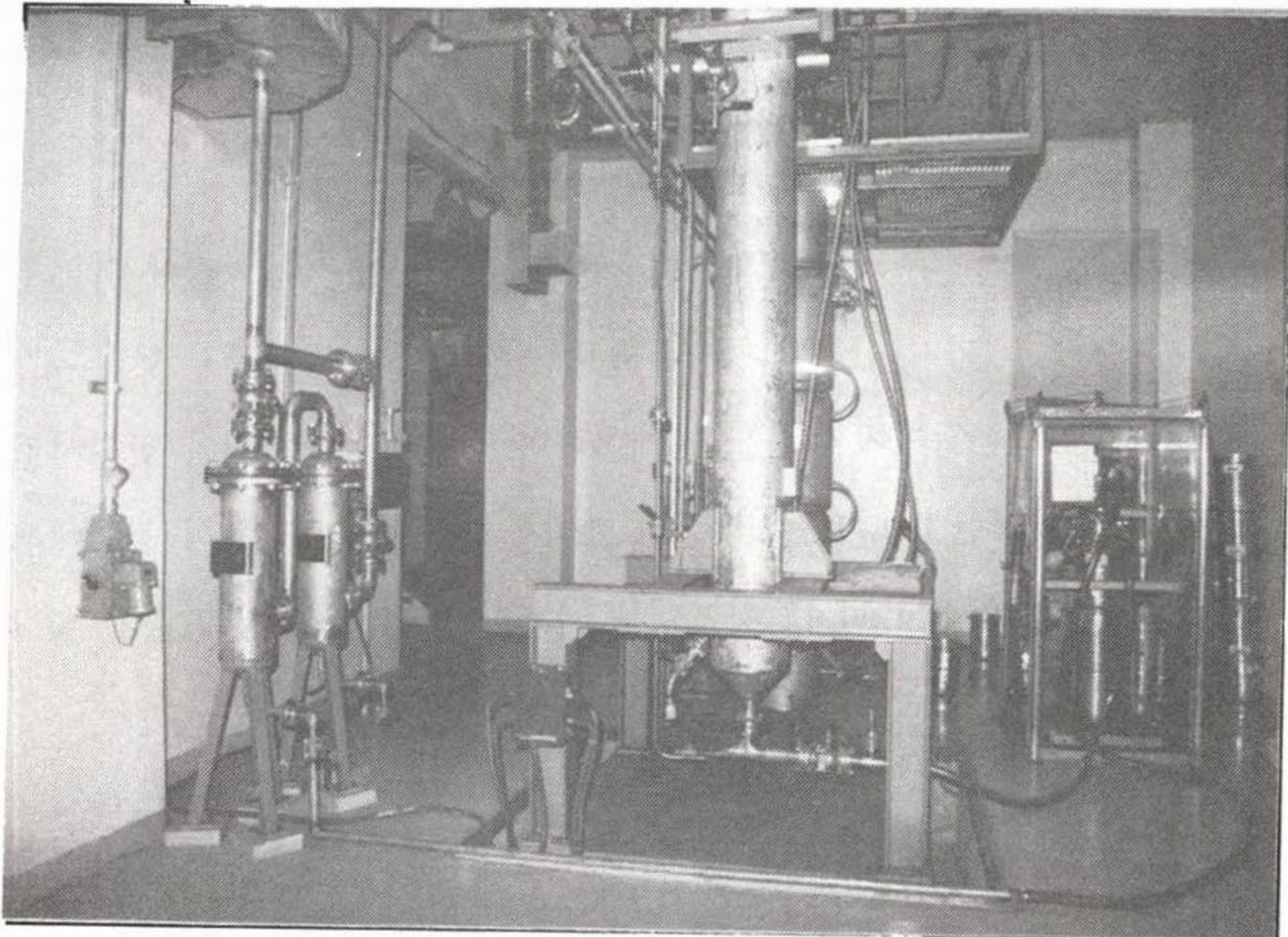


Fig. A4.12 Stabilizer and UO₂ Powder Transfer Equipments

가) 안정화 공정의 세부 작업 내용

본 공정에서는 배소. 환원 공정에서 제조된 UO₂ 분말이 공기중에서 불안정하여 안정한 분말로 공급하기 위하여 유동화 기체인 질소와 압축공기를 안정화기에 넣어 UO₂ 분말 표면을 산화시키는 공정으로 다음 단계로 이루어진다.

단 계	목 적	방 법	시 간
1차 냉각	배출된 UO ₂ 분말의 냉각 (→80 °C)	질소로 유동화 시키면서 냉각수 공급	40
산 화	UO ₂ 분말 표면 산화	압축공기와 질소를 공급 (냉각수로 80 °C ~ 100 °C 유지)	30
2차 냉각	UO ₂ 분말 이송을 위하여 냉각 (→30 °C)	질소로 유동화 시키면서 냉각수로 냉각	20
UO ₂ 분말 이송	제품통에 담아 다음 공정으로 이송	진공펌프에 의해 배관을 통해 이송	40

나) 안정화 공정의 조업 절차

- (1) 안정화 기기에 냉각수, 질소 및 압축공기의 공급이 가능한지 확인한다
- (2) 질소를 공급하고 유량을 20Nm³/hr 로 조절한다.
- (3) 냉각수를 공급하여 안정화기의 UO₂ 분말의 온도를 80~90 °C 까지 냉각시킨다.
- (4) 압축공기를 공급하여 14Nm³/hr 로 40분간 공급한다.

이때 온도가 100 °C 이상이 되면 압축공기의 공급이 중단되고 90 °C가 되면 압축 공기의 공급이 자동으로 재개된다.

(5) 공기의 공급을 중단하고 안정화기 내의 UO_2 분말 온도를 $30\text{ }^\circ\text{C}$ 까지 냉각한다.

(6) UO_2 분말의 온도가 $30\text{ }^\circ\text{C}$ 까지 냉각되면 분말 이송 진공펌프를 작동시켜 UO_2 분말 can으로 이송하여 다음공정인 성형가공 공장으로 보내진다.

나. 부수 공정

부수 공정은 주공정에서 발생한 각 부산물들을 처리하는 공정으로 여액 처리공정, Scrap 회수 공정, 메탄올 회수 공정, 폐액 처리 공정 등으로 이루어져 있으며 여기서는 주공정과는 달리 각 공정 및 조업 절차에 대해 개략적으로 기술한다.

1) 여액 처리 공정 (Fig. A4.13 참조)

AUC 여과 공정에서 분리된 여액중에 함유된 우라늄 (약 $600\sim 800\text{ ppm}$) 을 UO_4 형태로 회수하기 위한 장치로서 여액내 CO_2 제거, UO_4 침전, 고액분리 공정으로 이루어져 있다.

가) CO_2 제거

AUC 침전 여액으로 우라늄의 용해도를 낮추기 위해 가열에 의해 CO_2 를 제거하기위한 장치 (Fig.A4.14 참조) 로서 AUC 여액은 펌프에 의해 CO_2 제거 장치로 이송된다.

(1) CO_2 제거기 내에 용액을 일정 수위까지 채운다.

(2) 포화 증기를 공급하여 $98\text{ }^\circ\text{C}$ 가 될때까지 가열하고 10분간 유지하면 CO_2 가 제거된다.

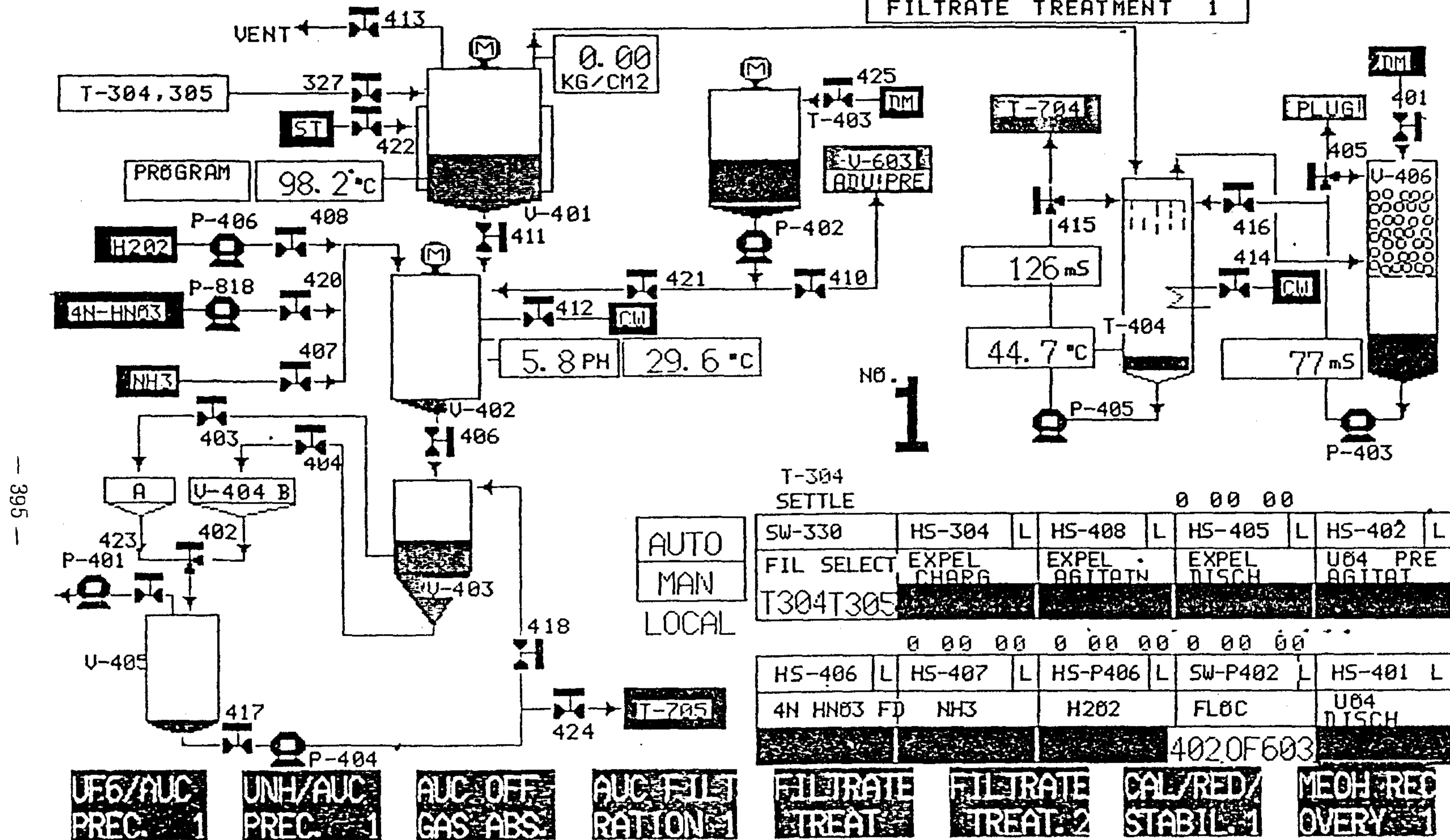


Fig. A4.13. Operation Board for Filtrate Treatment

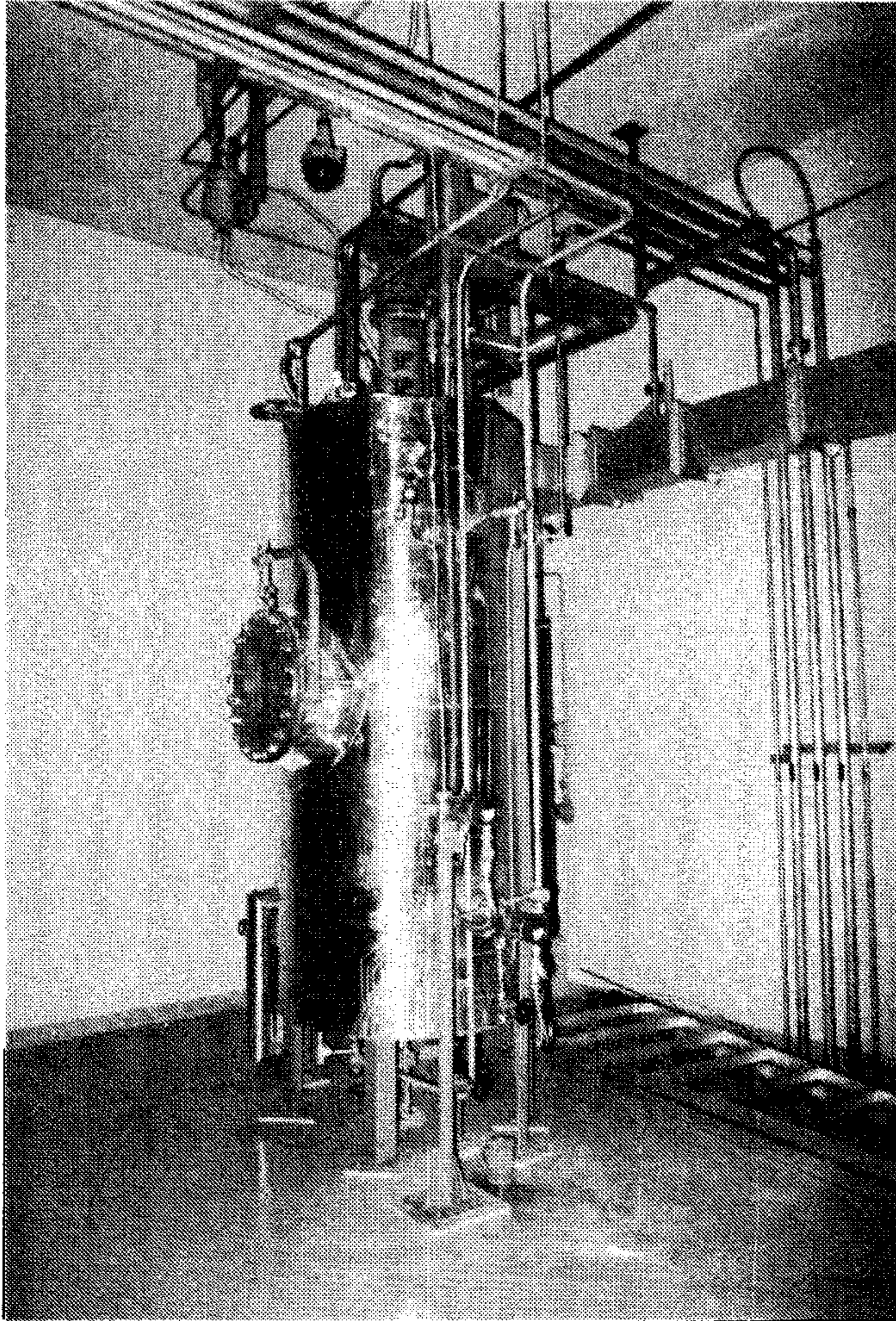


Fig. A4.14 UO₂ Expeller

나) UO_4 침전

AUC 침전 여액에서 CO_3 이온이 제거되면 우라늄은 분해되어 uranyl 이온이 되며 암모니아는 완전히 제거되지 않아 pH가 약 8정도 된다.

여기 질산을 넣어 pH가 2될때까지 공급하여 잔여 CO_2 이온을 제거한후 과산화수소 (H_2O_2)를 첨가하여 UO_4 로 침전시키는 장치 (Fig.A4.15) 이다

- (1) CO_2 제거기로 부터 용액을 UO_4 침전조로 이송한다.
- (2) 냉각수를 공급하여 온도를 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 로 냉각한다.
- (3) 질산을 pH 가 2 될때까지 공급한다.
- (4) 암모니아를 공급하여 pH 를 9 이상으로 조절한다.
- (5) 과산화수소 용액을 5분간 펌프로 공급한다.
- (6) 30분간 교반을 계속한다.

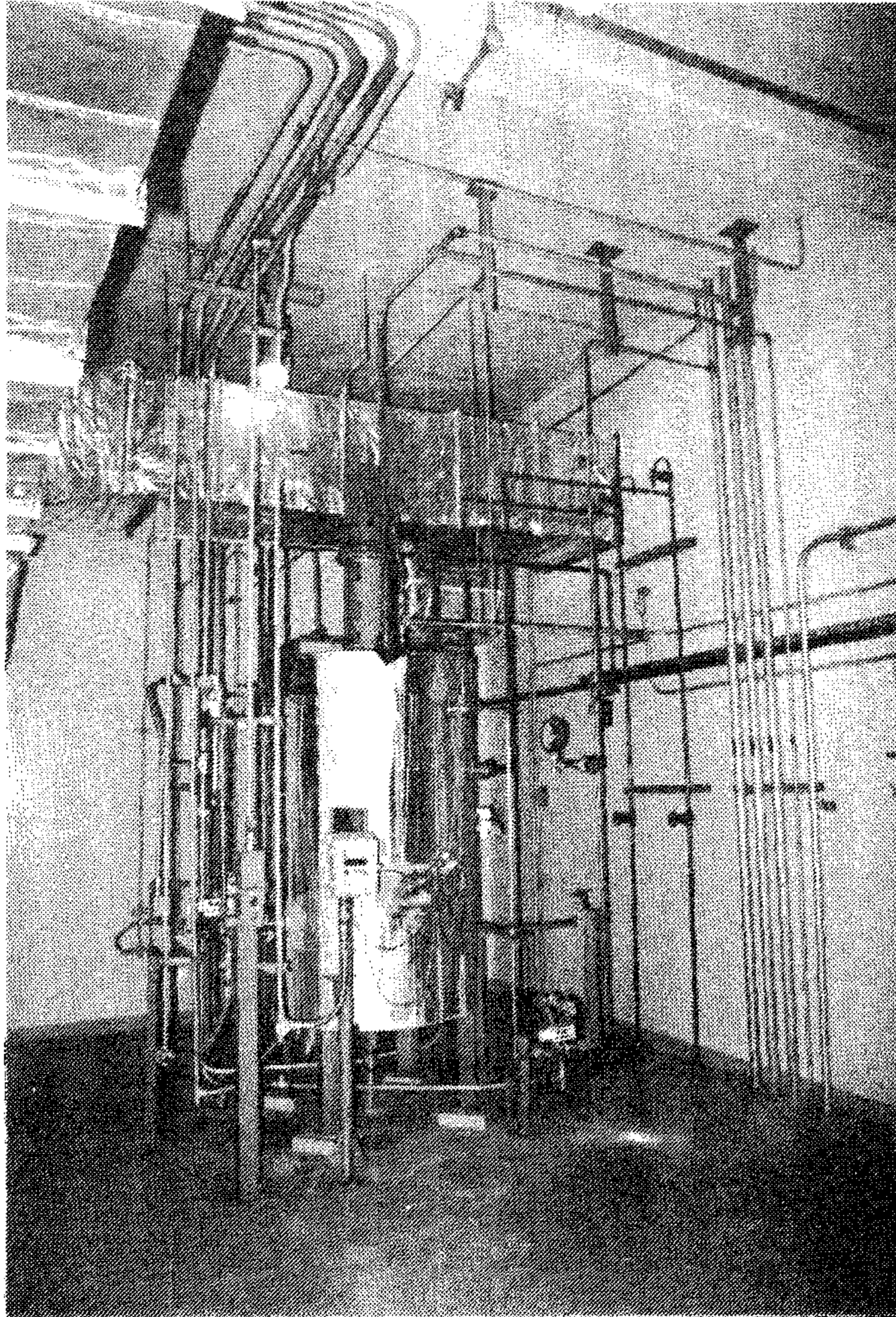


Fig. A4.15 UO₂ Precipitator

다) 고.액 분리

UO₄ 침전조에서 제조된 UO₄의 평균 입도는 약 26 μm로서 고.액분리장치에서 침강시킨후 여과기를 통과시켜 UO₄입자와 NH₄F용액으로 분리하는 장치로서 UO₄침전조의 용액을 UO₄ 고.액분리장치 (Fig.A4.16)로 이송하여 약 1시간 이상 방치후 여과기로 이송한다.

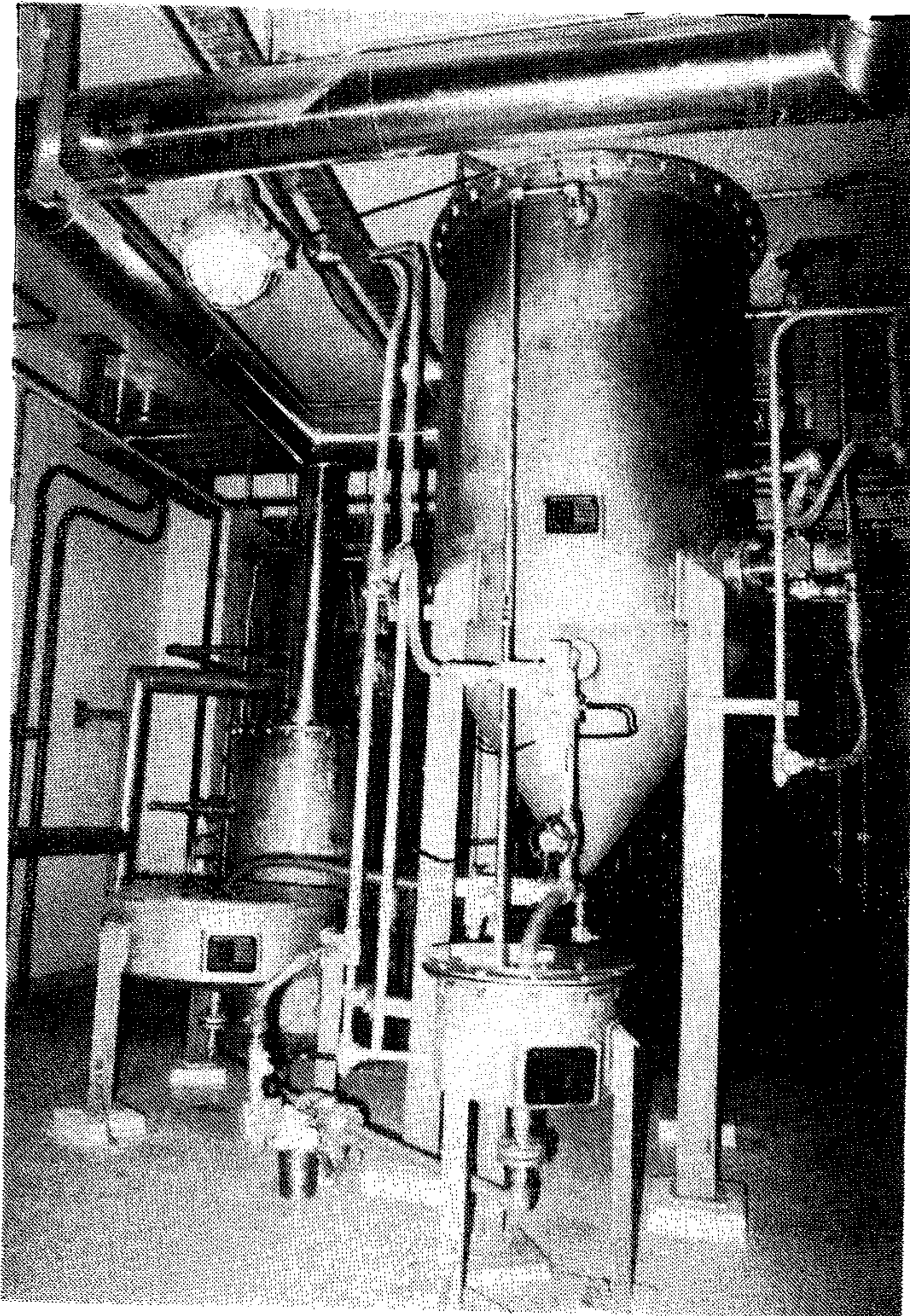


Fig. A4.16 UO₄ Settler and Filter

2) 부스러기 (scrap) 회수 공정

부스러기 회수공정은 공정중 누출로 인한 여러 형태의 우라늄 용액, 성형 가공공장에서 발생하는 grinding sludge 및 장치 보수 및 수선시 발생하는 세척액등에서 우라늄을 회수.정제하기 위한 공정으로서 ADU 침전, ADU 여과, 배소, 질산용액에 용해, 여과, 정제 과정을 거치게 된다.

가) ADU 침전

- (1) 여러 형태의 우라늄 용액을 금속 mesh를 사용하여 고체 이물질을 제거한다.
- (2) ADU 침전조 (Fig.A4.17, 4.18)에 일정 수위까지 용액을 채운후 순환 펌프를 작동시킨다.
- (3) 4N 질산 용액을 pH 3 이하가 될때까지 공급한다. (CO₂ 제거)
- (4) 암모니아를 pH가 8.0 될때까지 공급한후 5분간 압축 공기를 공급한다
- (5) ADU 가 충분히 침전될 수 있도록 약 20분간 계속 순환 시킨다. 이때 pH 가 8.0 이하로 되면 암모니아를 다시 공급한다.

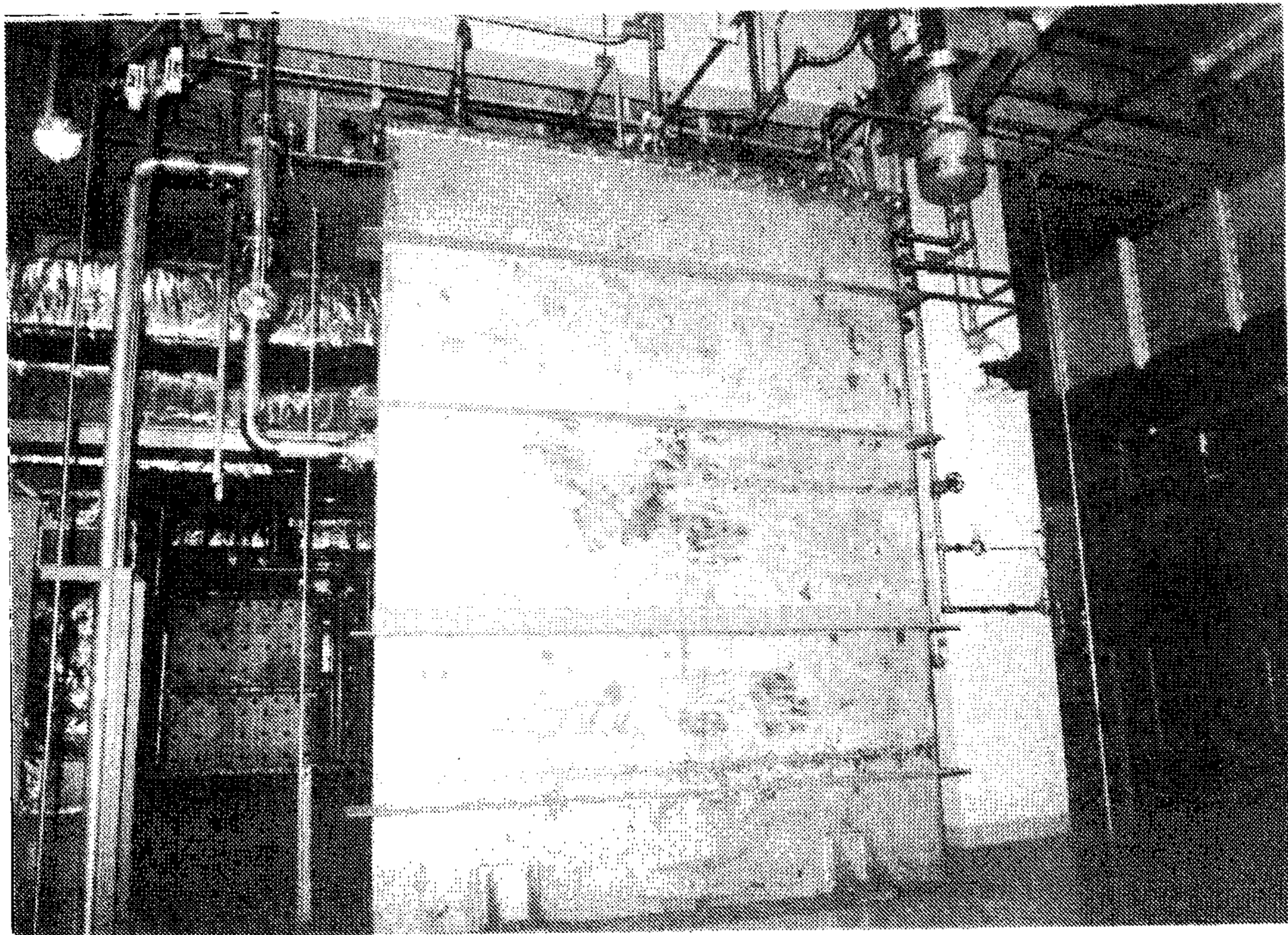


Fig. A4.17 ADU Precipitator

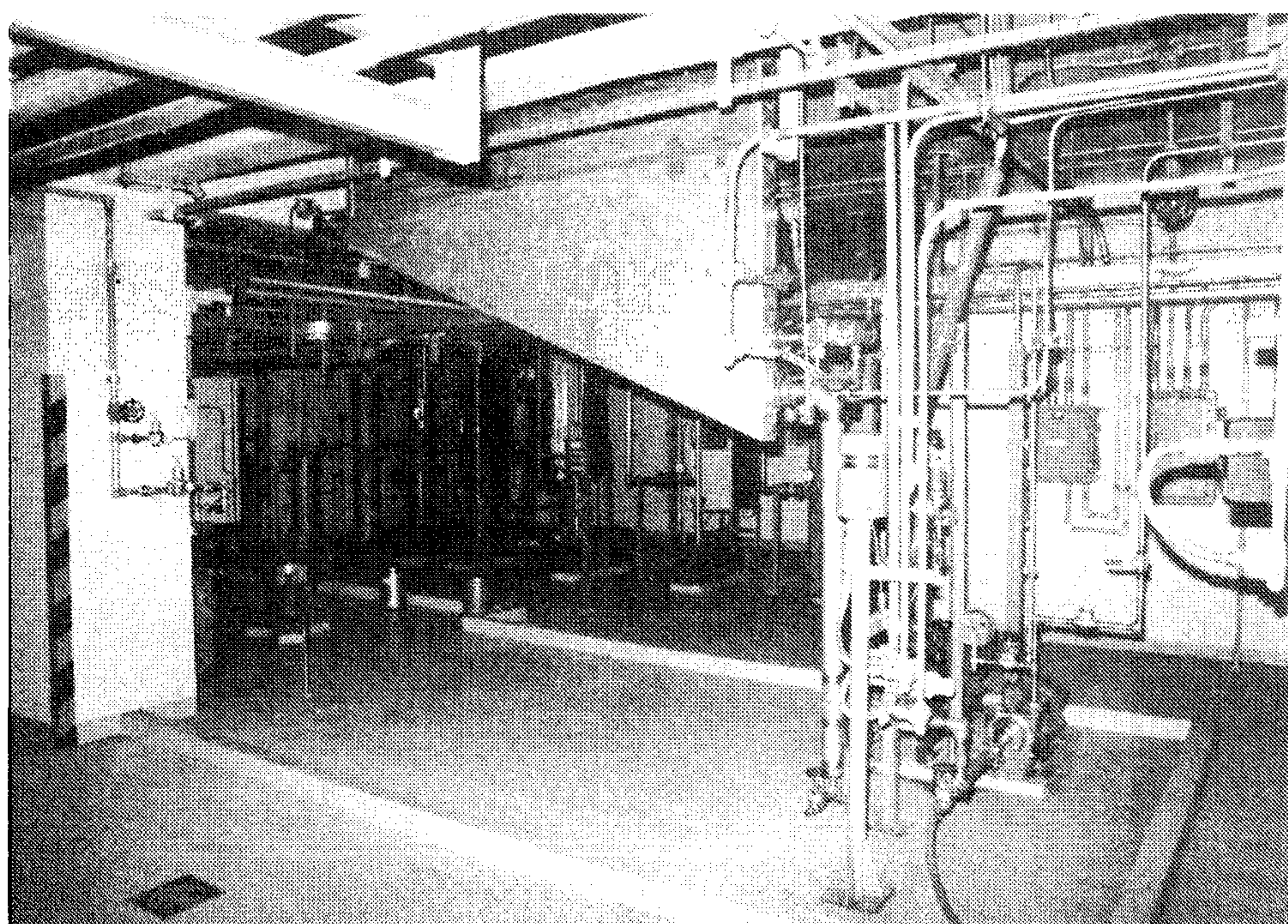


Fig. A4.18 ADU Precipitator Circulation Pump

나) ADU 여과

ADU 침전조에서 생성된 ADU 는 펌프에 의해 ADU 여과기 (Fig.A4.19)로 이송되어 필터포와 진공 펌프에 의해 ADU 침전물과 여액으로 분리된다.

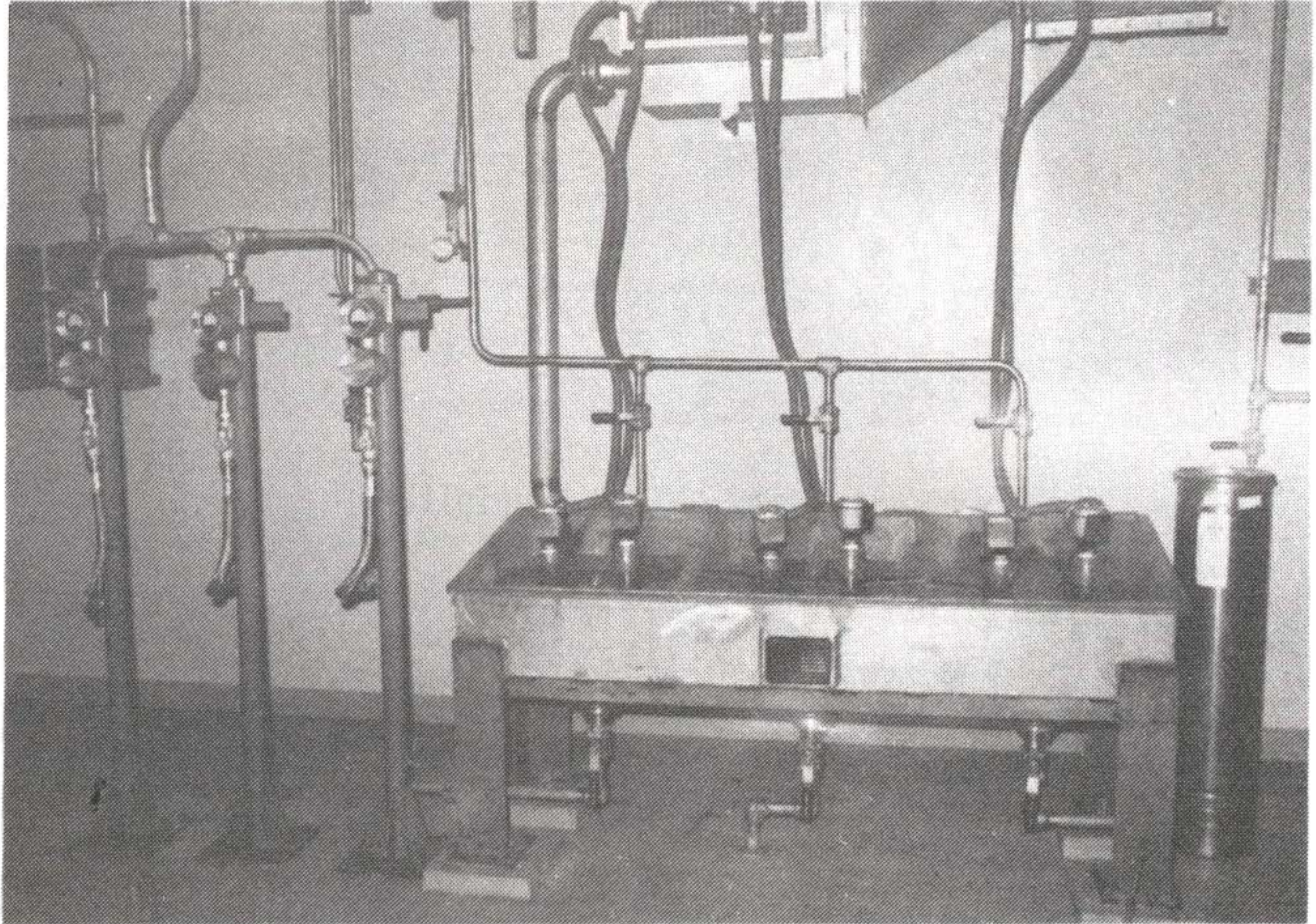


Fig. A4.19 ADU Filter

다) 배소

ADU 를 그대로 질산에 용해 시켜 UN 용액 중 NH_3NO_3 의 농도가 높아져 정제에 지장을 줄 뿐아니라 건조하지 않으면 용해조로 공급이 불가능하기 때문에 열분해를 시켜 UO_3 나 U_3O_8 으로 만든다. 여과된 ADU 는 배소로 (muffle furnace) (Fig.A4.20) 에 넣고 400°C 로 가열 4시간 방치후 꺼내어 대기중에서 냉각시킨후 드럼으로 옮겨 담는다. 배소시에는 분해 가스가 발생하며 이는 흡수조에서 흡수된다.

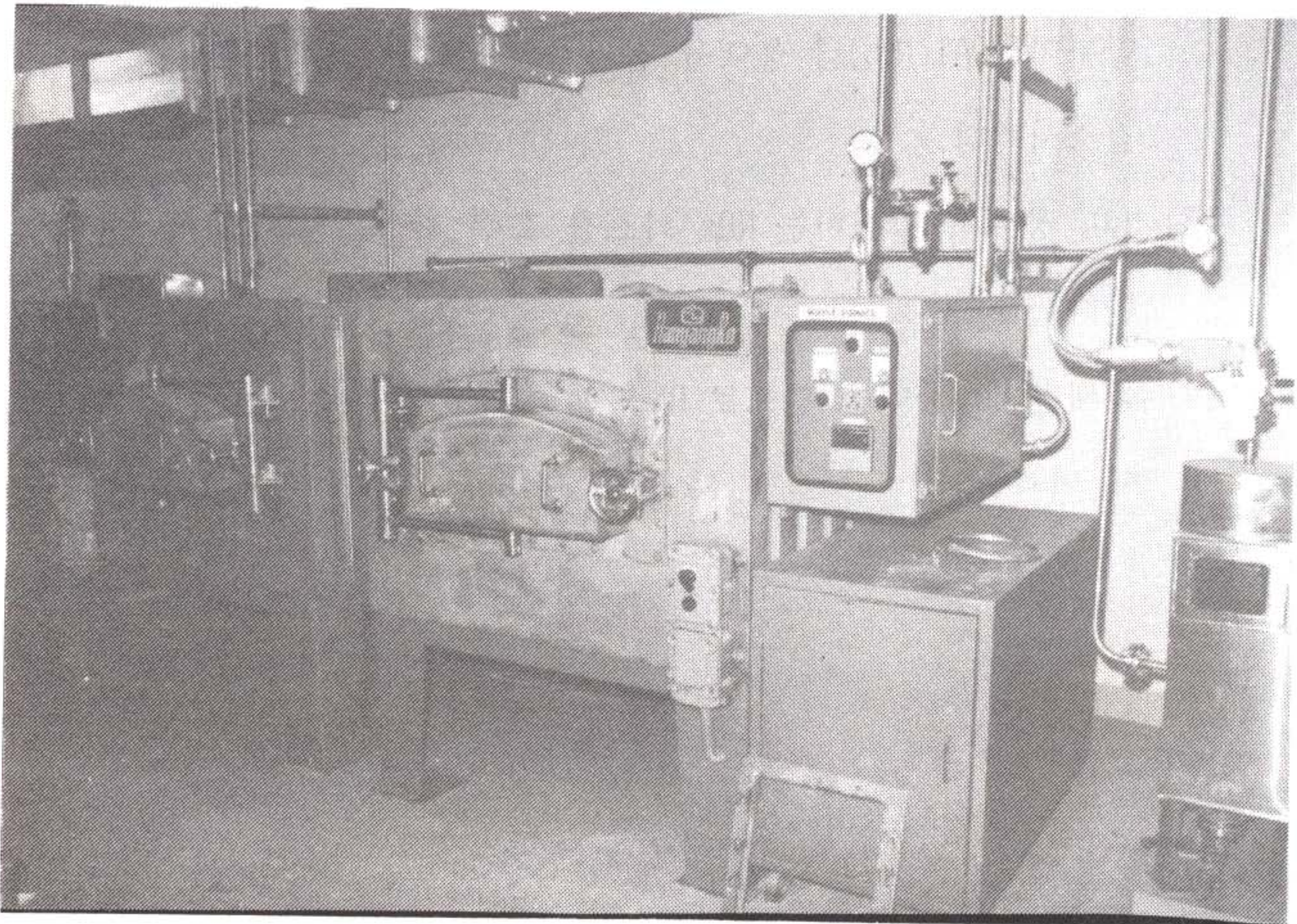


Fig. A4.20 Muffle Furnace

라) 용해 및 여과

U_3O_8 또는 UO_3 형태로 회수된 우라늄은 불순물을 많이 포함하기 때문에 정제를 위하여 용매 추출 공정을 거쳐야 하기때문에 우라늄 화합물을 용액 형태로 만들어야 한다.

이를 위해 우라늄을 질산 용액에 녹여 UN용액을 만들어 고체 이물질의 제거를 위하여 여과한다.

- (1) U_3O_8 (또는 UO_3) 을 U_3O_8 용해조(Fig.A4.21)로 일정량으로 공급하여 4N-질산 용액에 용해한다.
- (2) 질산 첨가시 불화 수소 (HF) 가 생성되어 부식성을 유발하므로 질산 알루미늄[$Al(NO_3)_3$] 용액을 첨가하여 AlF_6 를 생성토록하여 부식성을 감소시킨다.
- (3) U_3O_8 용해시 발생하는 NO_x 가스를 흡수 시설을 작동시켜 흡수 처리한다.
- (4) 용해된 UN 용액을 펌프로 UN용액 여과조로 이송하여 진공 펌프에 의해 여과한다.

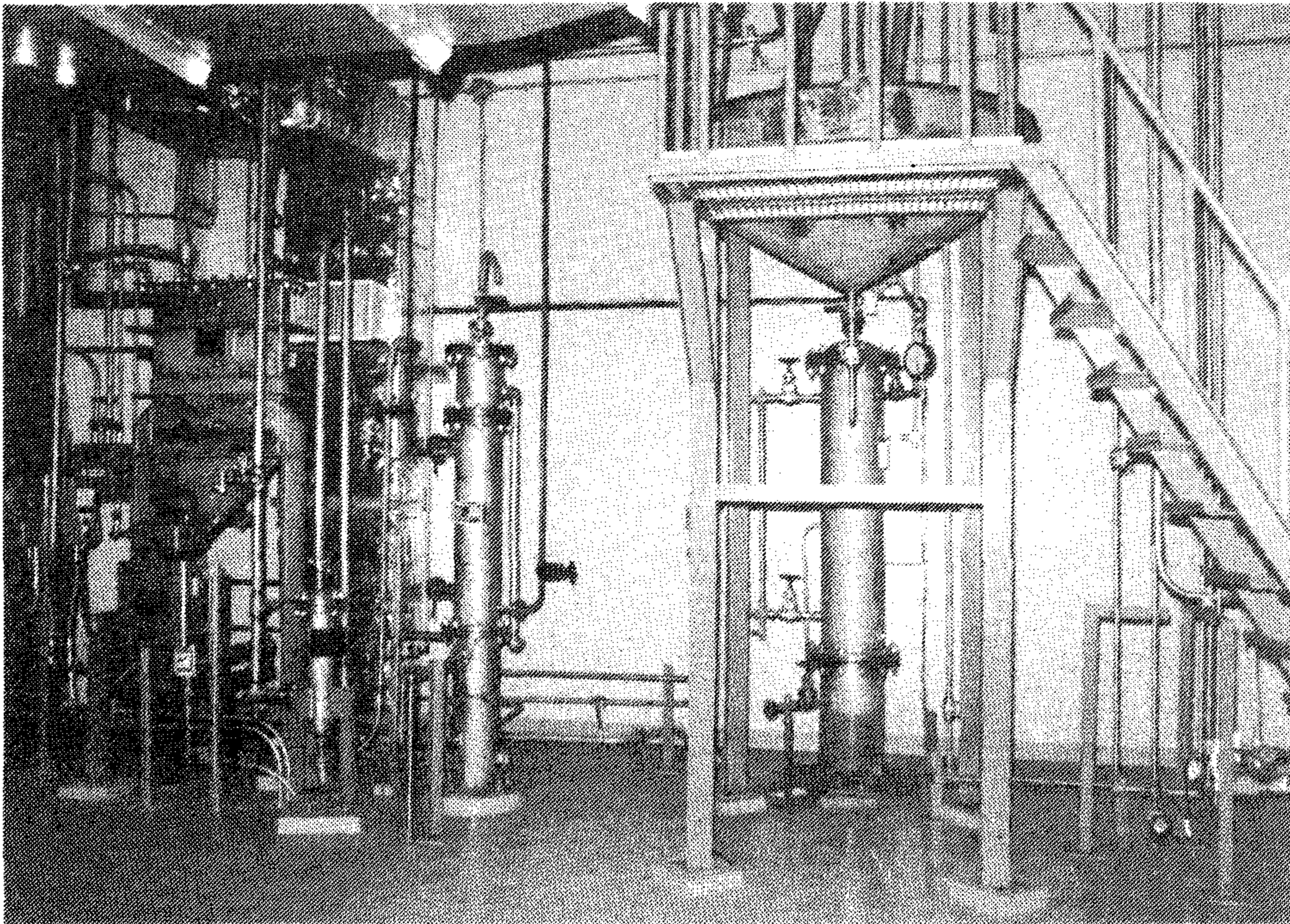


Fig. A4.21 U_3O_8 Dissolver and UNH Filter

마) 정제 (용매 추출 및 증발)

여과된 UN용액은 많은 불순물이 용해되어 있어 핵연료로서의 UO_2 분말 제조에 적합치 않기 때문에 이를 용매로 추출하여 정제하게 된다.

우라늄 정제는 UN 용액의 경우 TBP[tributyl phosphate, $(C_4H_9)_3PO_4$]가 일반적으로 사용된다.

본 공정에는 추출 장치로 핵임계 제어등을 고려하여 긴 pulse column 을 설치 사용한다.

4개의 pulse column (Fig.A4.22)이 설치되었으며 각 column 으로 공급 되는 용액의 양을 일정하게 제어하는것이 중요하기 때문에 정량 펌프들이 설치 사용된다. 정제공정을 거친 UN 용액의 우라늄 농도가 80 g/l 로서 원료 물질로서의 사용에 적합치 않으므로 기화 공정에서 우라늄 농도를 400 g/l 까지 농축하여 사용한다.

정제공정은 연속공정으로서 재변환 시설에서는 발생 dirty scrap의 량이 적어 아직 실제 운전을 하고있지 않으며 여기서는 조업절차에 관한 기술은 생략한다.

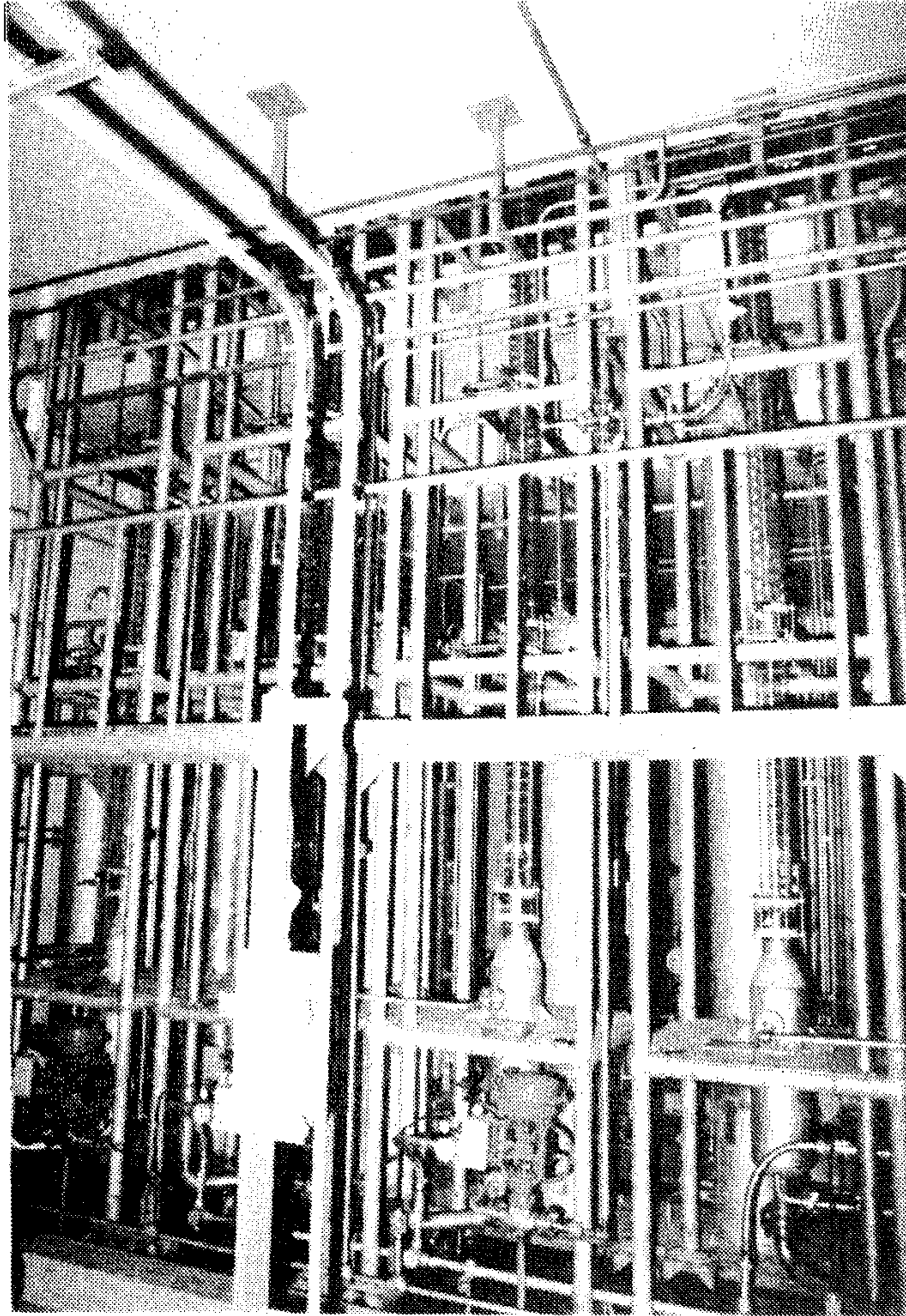


Fig. A4.22 Solvent Extraction Columns

3) 메탄올 회수 (Fig. A4.23 참조)

AUC 여과 공정에서 AUC세척을 위하여 메탄올이 사용되는데 AUC 세척에 사용된 폐 메탄올의 순도는 약 80%로서 재사용을 위하여 정제 공정을 거쳐야 97%이상의 순도가 되어야 한다.

메탄올 회수 공정은 증발, 증류의 2단계를 거쳐 정제된다.

가) 증 발

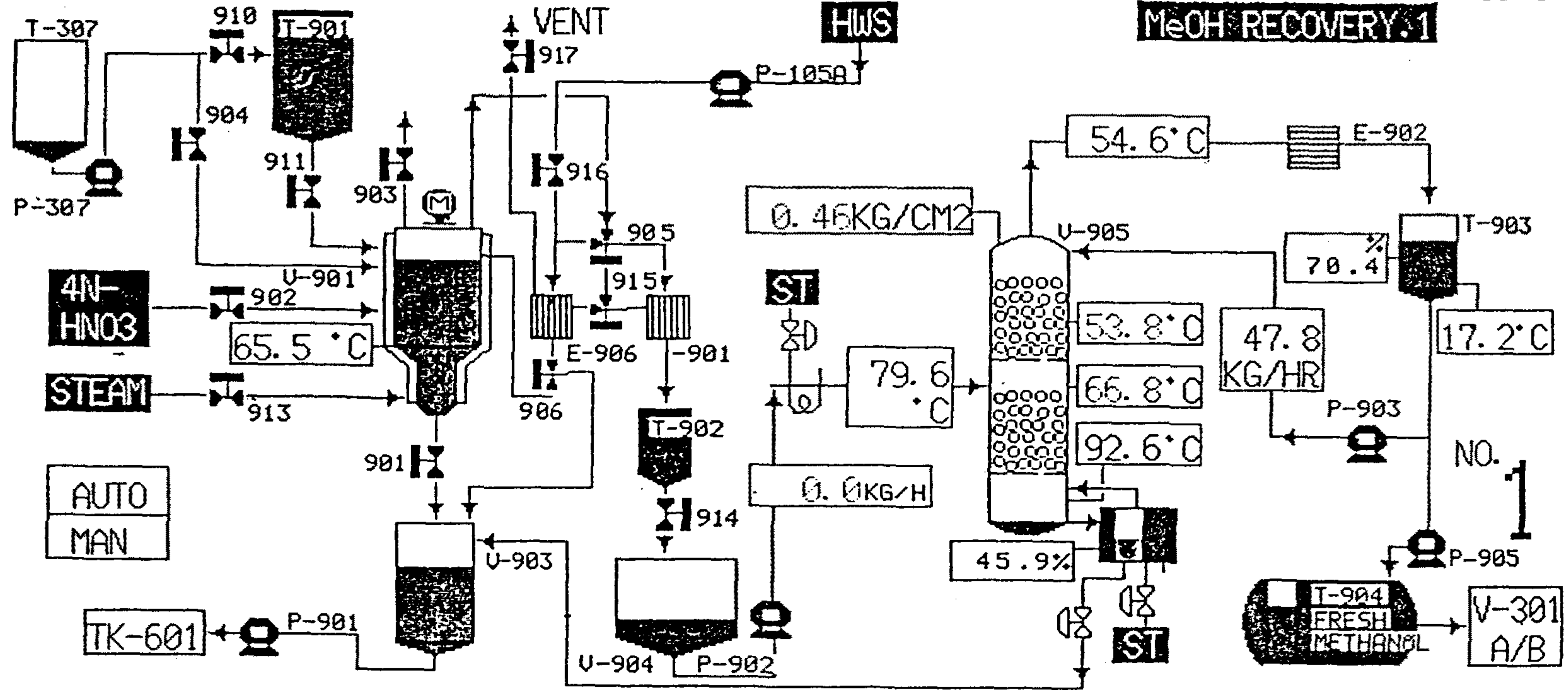
폐 메탄올에는 30ppm 정도의 AUC 와 일부 탄산암모늄이 용해되어 있어 이를 직접 증류 공정으로 보낼수가 없다.

- (1) 폐 메탄올을 폐 메탄올 증발조 (Fig.A4.24)로 일정수위까지 이송한다.
- (2) 포화 증기를 공급하여 70 °C 까지 가열한다. 이때 폐 메탄올내의 탄산암모늄 기화 분해되어 응축기내에 석출되어 관벽에 붙게된다.
- (3) 응축기 내에 온수를 공급하여 관벽에 석출되어 붙어 있는 AC를 세척 용해하여 저장조에 모아 scrap 회수 공정으로 이송한다.
- (4) 90 °C까지 가열하여 이때 발생하는 응축수는 증류 공정으로 보내진다.
(메탄올 순도 : 약 85%)

ALM ANN

PR 06/07 19:16

MeOH RECOVERY.1



409

0	00	00	0	00	00	0	00	00	4	15	37	0	00	00	0	00	00
SW-903	HS-P307	SW-901	HS-901	HS-903	HS-905	HS-906	SW-902	HS-P902	HS-P903								
STORAGE SELECT	LOADING	VAPORIZN SELECT	AGITATE & HEAT	4N-HNO3 LOADING	AC SOLID WASH	OVERHEAD DISCHARG	HOT WATER SUPPLY	1ST MeOH FEED	REFLUX								
T901V901		AC RMeOH					WASH/VENT										
UF6/AUC	UNH/AUC	AUC OFF	AUC FILT	FILTRATE	MeOH REC	MeOH REC	CAL/REDY										
PREC. 1	PREC. 1	GAS ABS.	RATION 1	TREAT. 1	OVERY	OVERY 2	STABIL. 1										

Fig. A4.23. Operation Board for Methanol Recovery

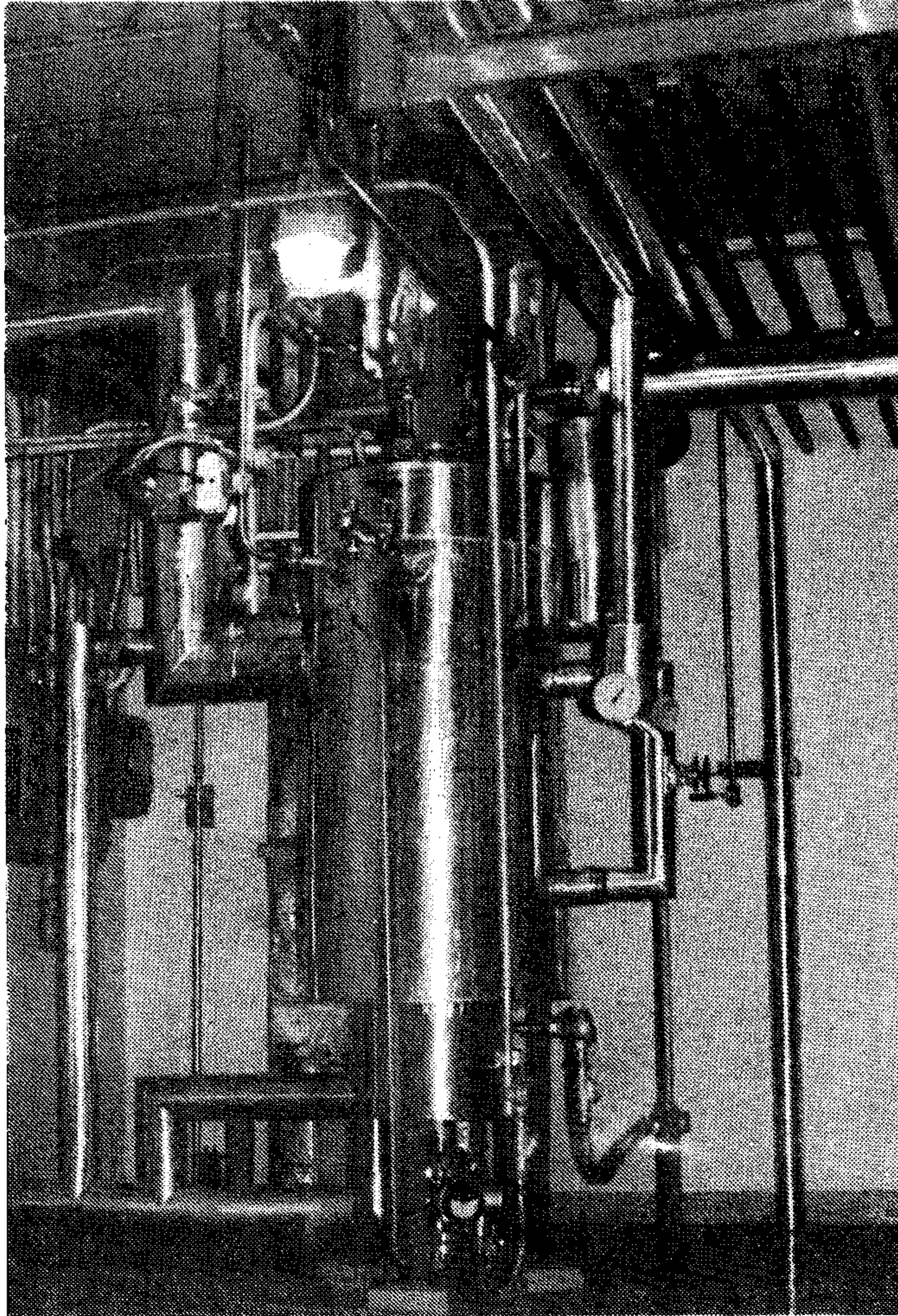


Fig. A4.24 Waste Methanol Evaporator

나) 증 류

증발조에서 증발과정을 거친 폐 메탄올을 97%이상의 순도로 정제하기 위한 과정으로 pall ring 이 충전된 packed tower (Fig.A4.25)가 설치되었으며 하부에는 reboiler 가 설치되어 증류탑에 열을 제공하며 이 공정은 연속식으로 조업된다.

- (1) 공급 폐 메탄올을 비점까지 예열하여 packed tower로 주입하며 열원은 포화 증기를 사용한다.
- (2) Packed tower는 상압에서 운전하며 차압에의해 flooding 을 감지한다.
- (3) Packed tower 하부에 reboiler가 설치되어 하부 용액의 온도를 일정하게 (95 °C) 유지하며 열원은 포화 증기를 사용한다.
- (4) Packed tower상부로 나오는 메탄올 증기는 응축기에서 응축되며 40 °C 까지 냉각되어 일부는 환류된다.
- (5) 증류된 메탄올의 농도는 정기적으로 측정하여 환류량을 조절한다.

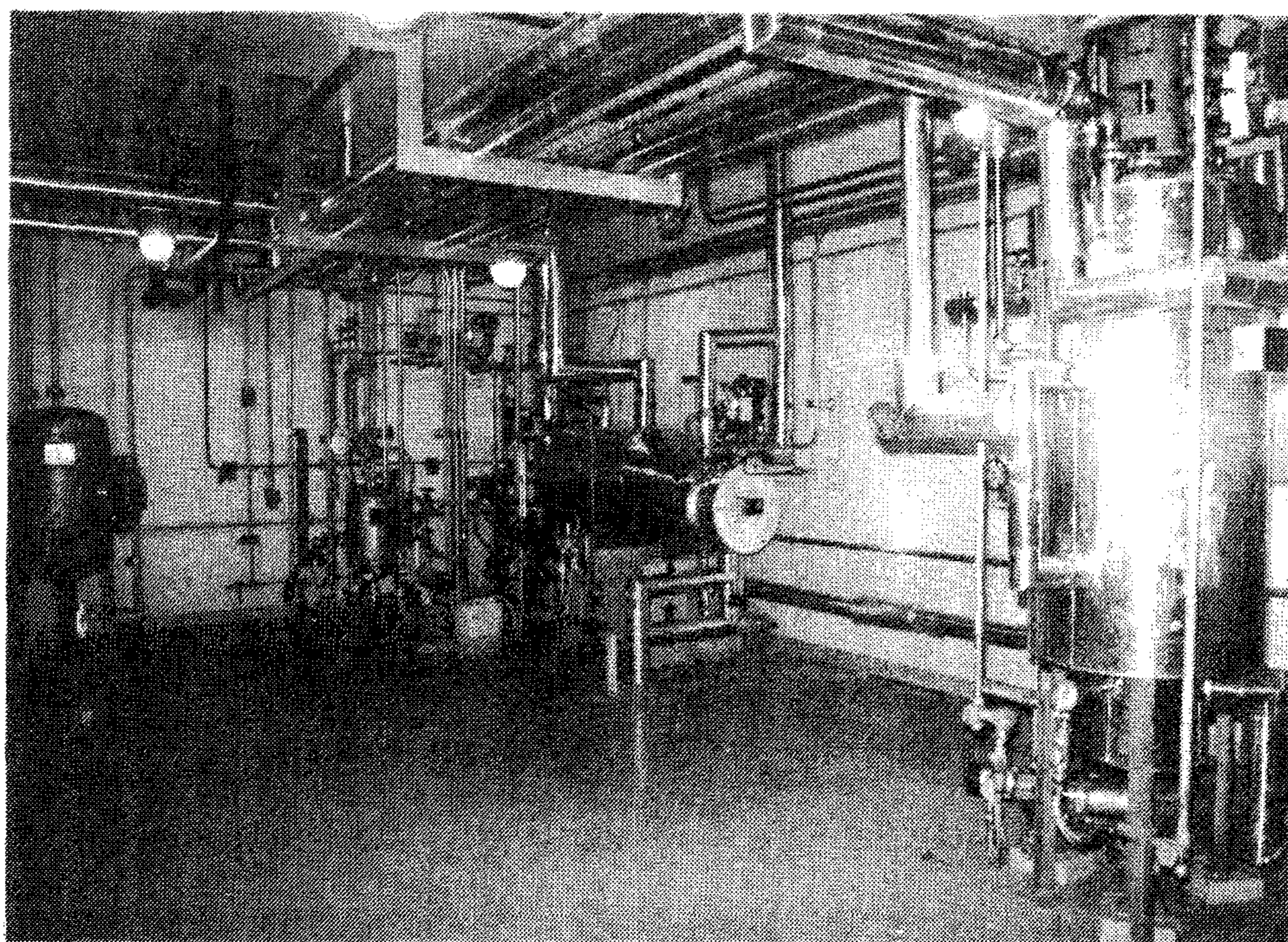


Fig. A4.25 Methanol Distillation Tower and Reboiler

4) 폐액 처리

재변환 시설내에서 발생하는 폐액은 AUC 여액으로 발생하는 폐액, ADU 여액 및 탄산암모늄 용액으로 분류된다.

AUD 여액으로 부터 발생하는 폐액은 다량의 불소 (F)를 함유하고 있어 가성소다 (NaOH) 로 처리하여 환경 기준치인 10ppm 이하로 처리 방류하여야 한다.

ADU 여액 및 탄산암모늄 용액은 lime [Ca(OH)_2] 으로 처리하여 미량의 잔존 우라늄을 제거한후 중화시켜 방류하게 된다.

가) AUC 여액으로 부터 발생 폐액

AUC 여액으로 부터 발생하는 폐액은 불화 암모늄 (NH_4F) 용액으로서 NaF 침전, 여과, 증발, 중화의 과정을 거쳐 여액은 분석후 방류되고 NaF 고형물은 드럼에 담아 고체 폐기물로 처리된다.

관련 사진 (Fig. A4.26, 4.27) 참조.

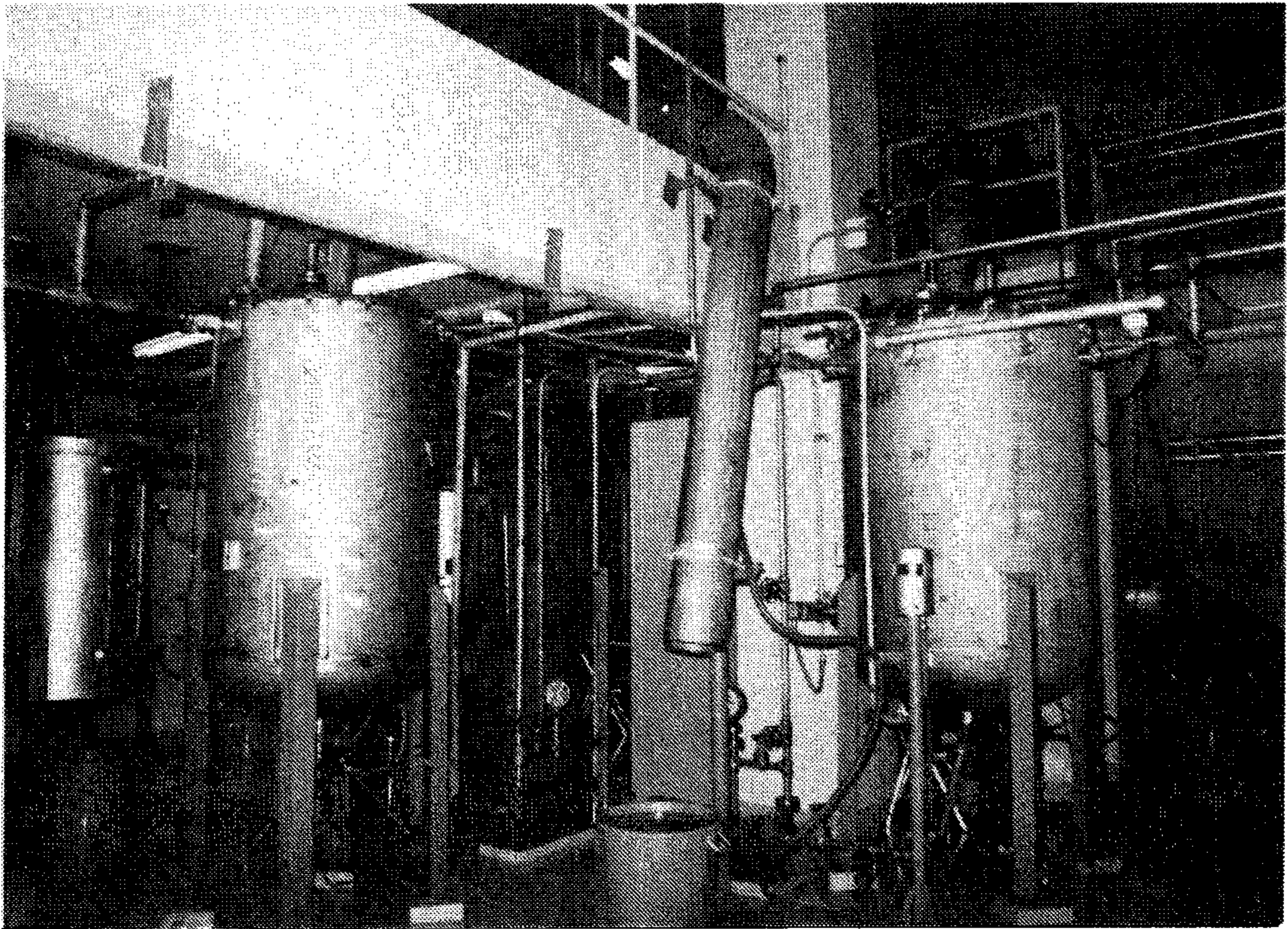


Fig. A4.26 NaF Precipitator

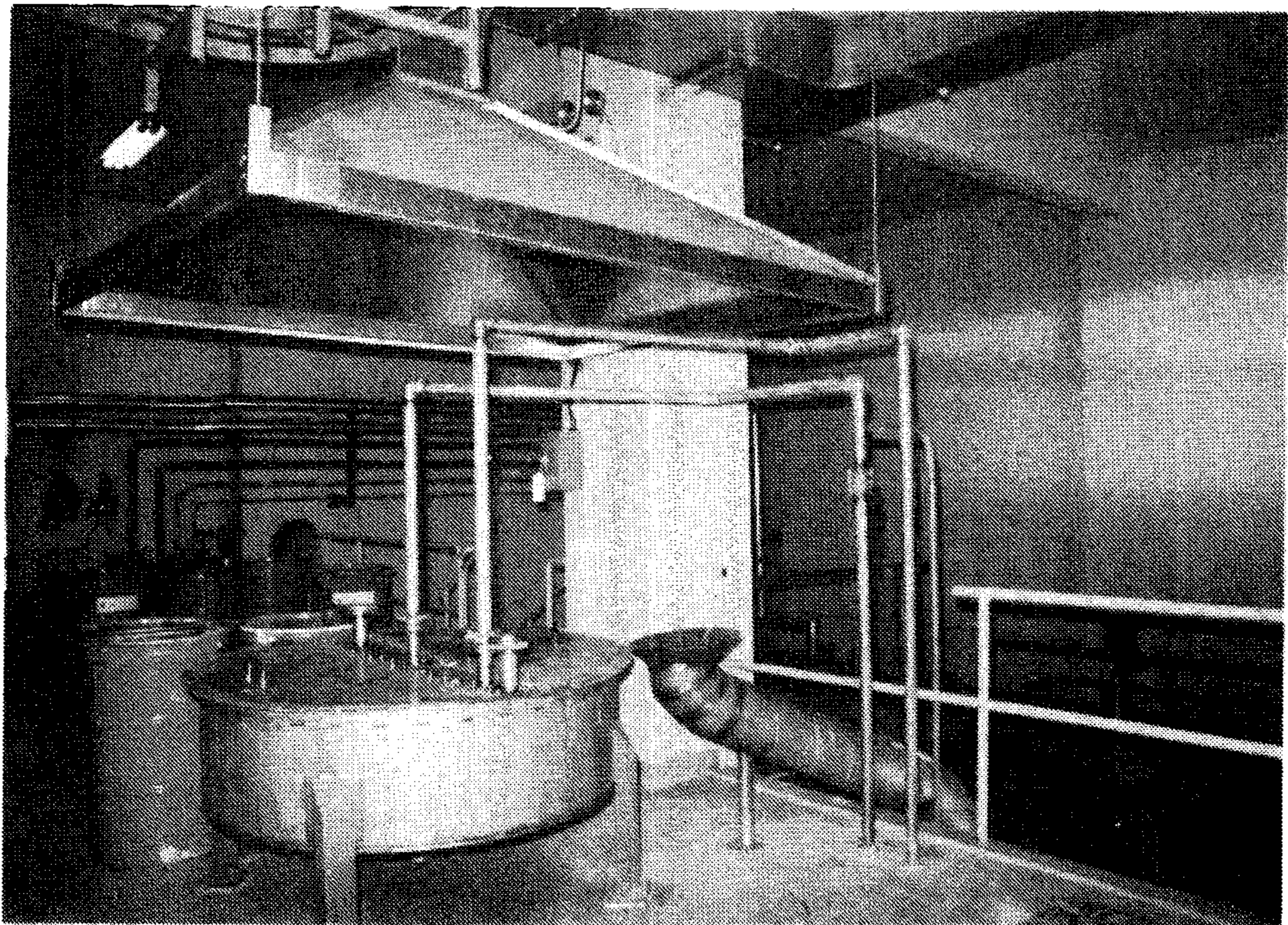


Fig. A4.27 NaF Filter

나) ADU 여액 및 탄산암모늄 용액

ADU 여액 및 탄산암모늄 용액은 lime 침전조에서 진한 질산에 의해 pH 4 이하로 조정된 후 lime 을 넣고 1시간동안 교반후 저장조(Fig.A4.28 참조) 에서 1일이상 침강 시킨후 상등액은 중화. 분석후 방류하며 고형물은 원심 분리기로 보내져 고.액 분리후 고체는 드럼에 담아 고체 폐기물로 처리하고 분리액은 다시 저장조로 보내진다.

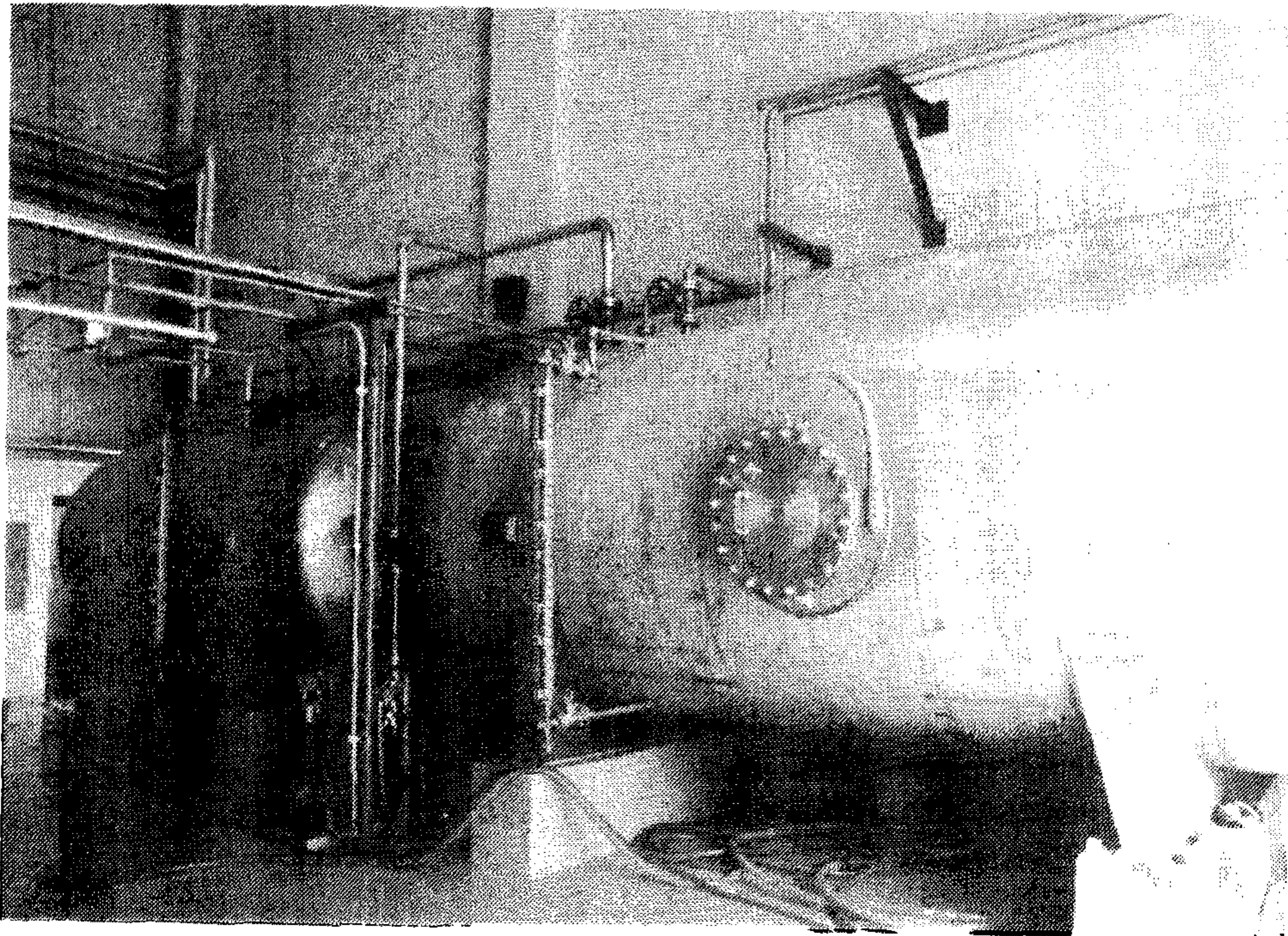


Fig. A4.28 Waste Liquid Storage

다. 중앙 제어 시스템

재변환 시설의 중앙 제어 시스템은 컴퓨터에 의한 분산형 제어 시스템으로 중앙 제어실에서 모든 현장 각 기기들의 조작.감시가 CRT (Cathod Ray Tube) 조작반에 의해 가능하며 모든 기기들의 운전 상태를 운전 상태 표시반(Semi-graphic panel) 및 CRT 화면을 통하여 확인할 수 있다.

또한 운전시 이상 발생시에는 경보가 울리며 이상 발생 부분이 CRT 화면에 표시되어 즉시 감지가 가능하고 조업상태가 자동으로 기록 보존된다.

또한 제어 시스템은 2중으로 구성되어 있어 한 시스템에 이상이 발생 하더라도 자동으로 대기중인 다른 시스템에 의해 바로 대체되어 지속적인 운전이 가능하다.

또한 본 시스템은 계장 제어 뿐만 아니라 온도, 압력, 유량, 수위 등의 물리적인 량을 제어하거나 표시해주는 역할을 하며 시스템 조작에 의한 data의 수집.저장을 한다.

운전 조작은 조작이 용이한 screen touch 식이며 조작 전용 키보드가 있어 조업자가 원하는 화면 및 자료를 즉시 모니터할 수 있다.

본 시스템은 CRT 모니터 4대를 갖춘 operation station, 모든 제어 기능을 갖춘 process station 과 시스템내의 데이터를 일원화하여 관리하는 database, data 전송을 하며 이중으로 연결되어 이상 발생시에는 연속될 수 있는 시스템으로 구성되어 있으며 모든 기기들의 작동 상태를 한눈에 확인할 수 있는 semi-graphic panel 과 유틸리티 공급설비의 (Fig.A4.29, 4.30, 4.31, 4.32) 운전 상태를 확인할 수 있는 보조 panel 이 설치되어 있다.

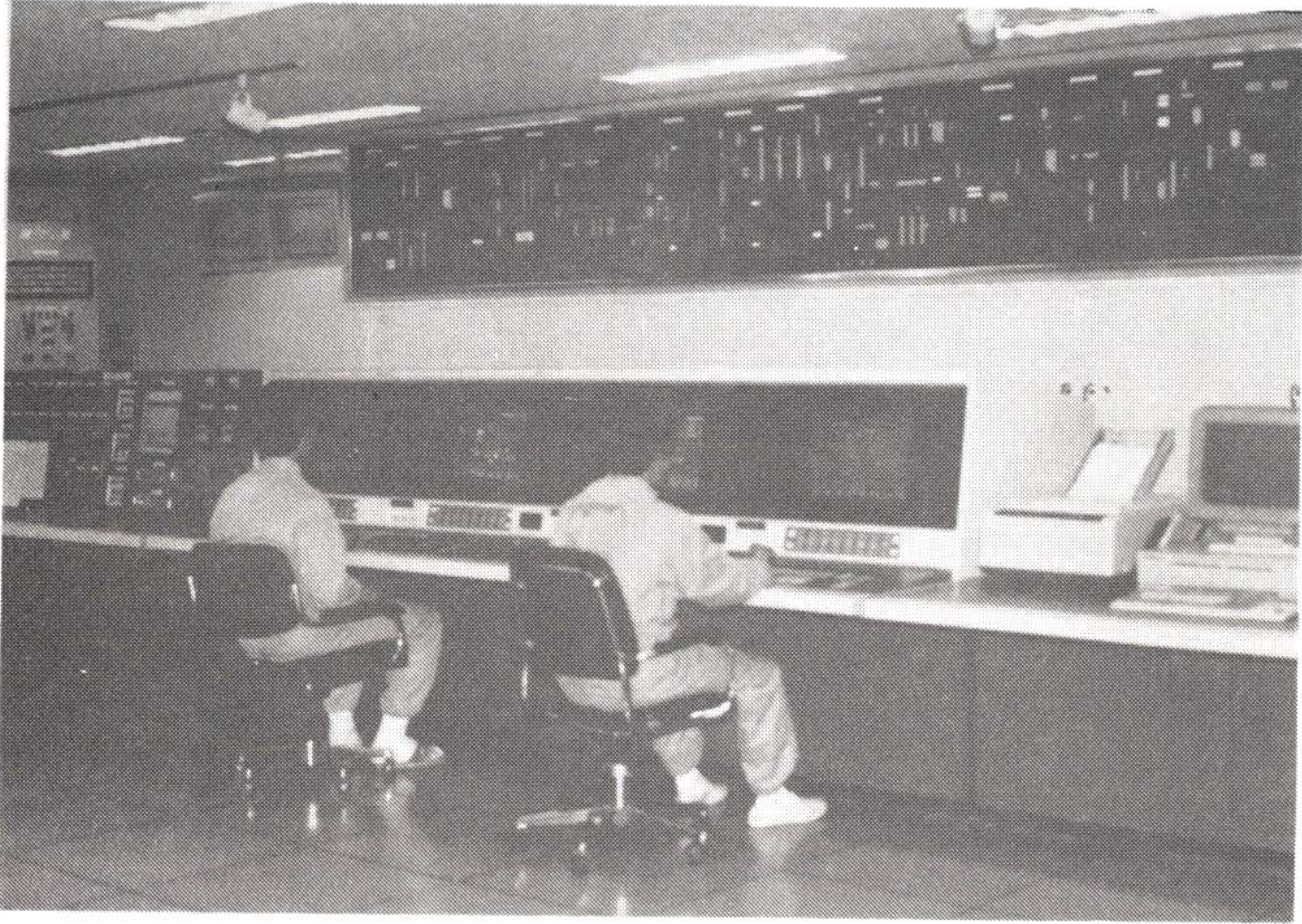


Fig. A4.29 Operating Station



Fig. A4.30 Process Station
- 417 -

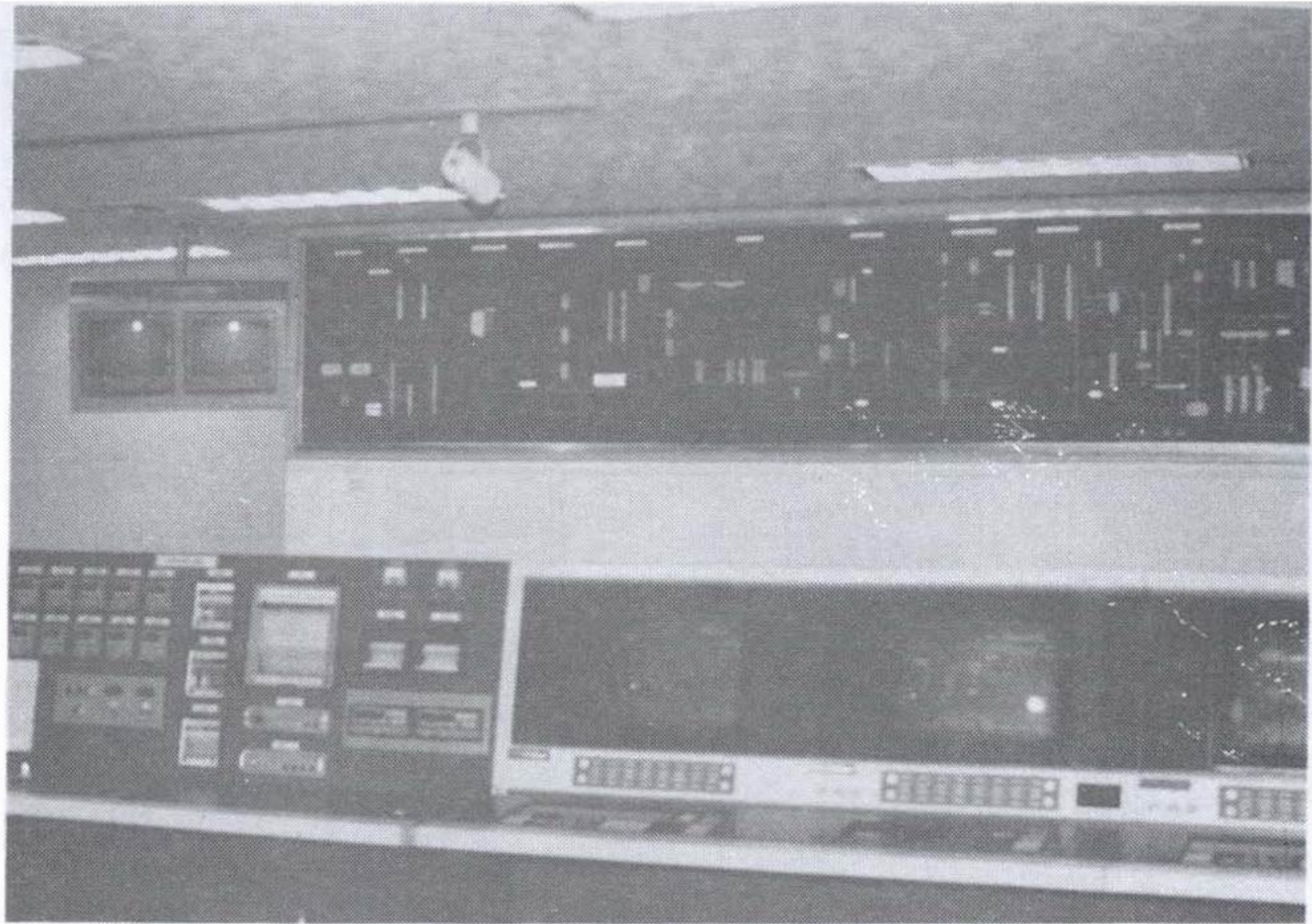


Fig. A4.31 Semi-graphic Panel

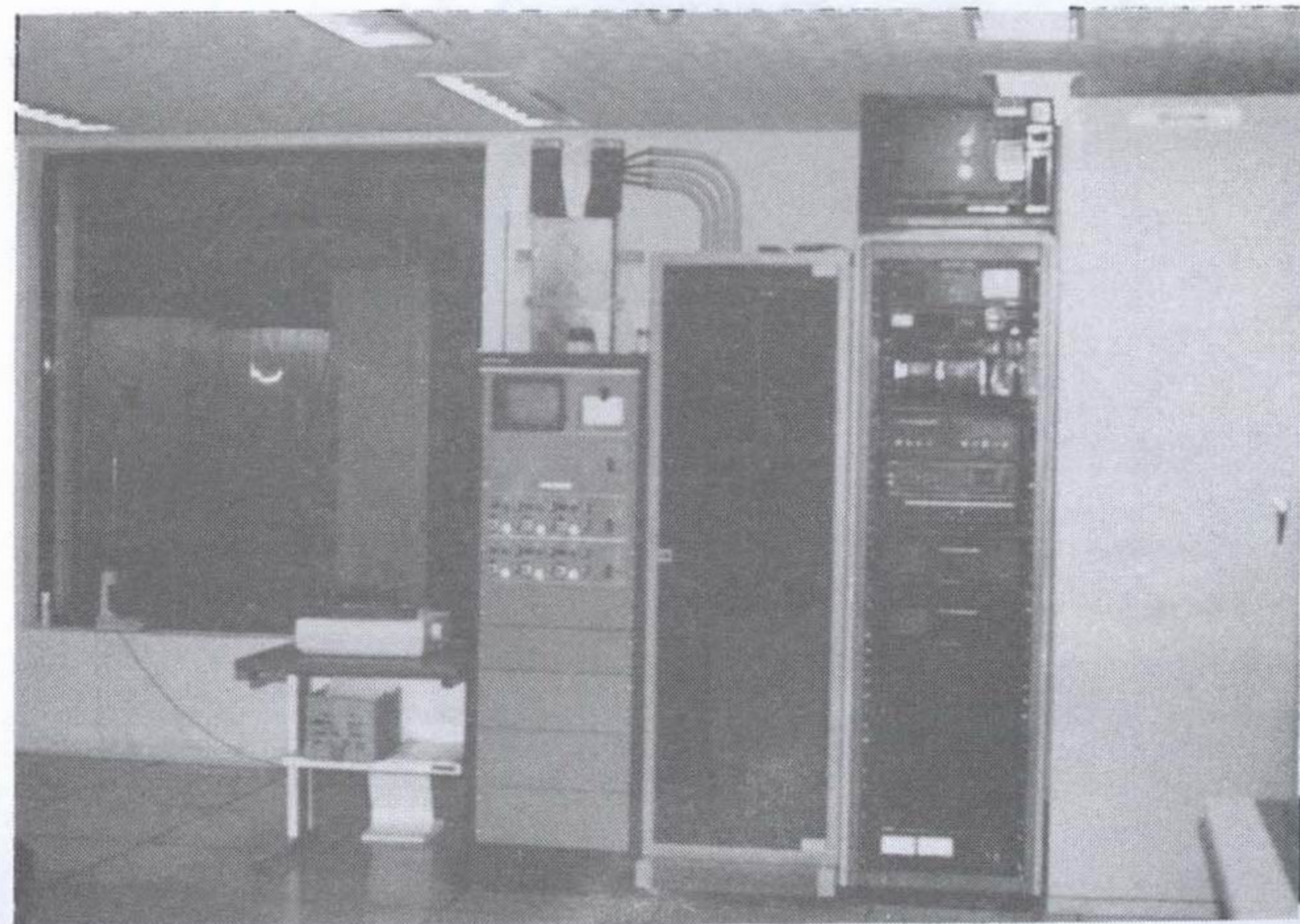


Fig. A4.32 Auxiliary Panel for Utility Facilities

3. 재변환 시설의 개선해야할 문제점

1989년 11월 첫 실린더를 장전후 재변환 시설의 시운전 및 조업지도를 통하여 재변환 시설의 몇가지의 문제점이 발견되었으며 앞으로 연구개발을 통하여 이러한 문제점들을 개선함으로써 재변환 시설의 보다 효율적인 운영이 가능하리라 본다.

가. 탄산암모늄 $[(NH_4)_2CO_3]$ 용액의 재활용

1) 현 황

현재 재변환시설에서 발생하는 탄산암모늄 용액은 1일 $3m^3$ 정도로서 현재는 질산을 사용하여 폐액으로 처리하며 처리 비용이 연간 1.2억원 투자되고 있으며 질산 사용시 발생하는 NO_x 및 질산암모늄으로 인한 일부 문제점이 있다.

2) 개선 방안

탄산암모늄을 AUC침전 공정에 재활용하는 방안을 연구.개발함으로써 현재 AUC 침전 공정에서 사용되는 탄산가스 (CO_2)와 암모니아 가스 (NH_3)의 사용량을 줄이고 폐액 처리 비용을 절감할수 있으며 발생 폐가스로 인한 문제점의 해결이 가능하리라 본다.

나. 폐액 처리시 발생하는 고체 폐기물 처리

가) 현 황

현재 재변환 시설에서 AUC 제조 과정에서 발생하는 불화암모늄 (NH_4F) 용액의 1일 발생량은 $4m^3$ 로서 이는 가성소다 ($NaOH$) 에 의해 처리되어 드럼에 담아 고체폐기물 (NaF) 로 처리한다.

- 1일 발생 드럼량 : 6드럼/일 (200 l 용량 기준)

- 처리에 소요되는 비용 : 3.5억원/년 (고체폐기물 관리 비용 제외)
- 처리전 폐액 (NH₄F) 의 방사능 농도

핵 종	최대허용농도(Bq/ml)	실제농도 (Bq/ml)
U-238	1.48	0.117
U-235	1.11	0.027
U-234	1.11	0.640

나) 개선 방안

재변환 공정상에서 발생하는 불화 암모늄(NH₄F)용액의 방사능 농도를 낮춘 후 용액자체를 공업약품 원료로 이용함으로써 막대한 처리 비용을 절감할 수 있고 전체 고체폐기물 발생량의 90%를 줄이는 것이 가능하리라 본다.

다. 부스러기 (scrap) 회수 공정에서 ADU 입자 여과

가) 현 황

공정중 발생하는 scrap 용액에서 우라늄을 ADU 형태로 회수하게 되는데 평균 입도가 2~5 μm 로서 현재의 여과포와 진공펌프를 이용한 여과에 장시간 소요됨

나) 개선 방안

현재 생성되는 ADU 입자 입도에 적합한 여과 장치를 제작하는 방안과 입도를 현재 크기보다 크게 생성시키는 제조조건을 찾는 방안에 대한 연구 개발을 통하여 현재의 문제를 해결할 수 있으리라 본다.

부 록 제5절 변 환 공 정

목 차

1. 변환공정의 개선	426
1.1. 장치 개선	426
1.2. 조업방법 개선	429
2. AUC/UO ₂ 분말 특성 규명.....	429
2.1. AUC 분말 구형화 mechanism.....	429
2.2. UO ₂ 분말 특성	438
2.3. 소결성 향상을 위한 분말 특성 연구.....	443
3. UO ₂ 분말의 유동 특성.....	445
3.1. 층 팽창 특성.....	445
3.2. 유동특성.....	445
3.3. 유동특성 분류	454
4. 연속공정 기초자료.....	454
4.1. flow pattern.....	454
4.2. computer simulation	454

표 목 차

Table A5.1	Sample No. according to UN Feeding Time.....	431
Table A5.2	Experimental Results.....	442
Table A5.3	Characteristic Fluidization Velocities and Dense Phase Properties.....	453
Table A5.4	Comparison of Particle Gravity Force, Interparticle Force and Drag Force.....	455
Table A5.5	Fluidization Characteristics of Powders.....	457

그림 목차

Fig. A5.1	Two Pinch Valves Feeding System for AUC (after Improvement)	427
Fig. A5.2	Gas Distributor of Fluidized Bed Reactor (after Improvement)	428
Fig. A5.3	Calibration Chart for Feeding Rate of UN Solution according to Density.....	430
Fig. A5.4	SEM Photograph of AUC Particle (Sample a).....	433
Fig. A5.5	SEM Photograph of AUC Particle (Sample b).....	433
Fig. A5.6	SEM Photograph of AUC Particle (Sample c).....	434
Fig. A5.7	SEM Photograph of AUC Particle (Sample d).....	434
Fig. A5.8	SEM Photograph of AUC Particle (Sample e).....	435
Fig. A5.9	SEM Photograph of AUC Particle (Sample f).....	435
Fig. A5.10	SEM Photograph of Surface (above) and overall (bellow) of AUC	437
Fig. A5.11	SEM Photograph of UO ₃ Surface.....	439
Fig. A5.12	SEM Photograph of UO ₃ Surface.....	439
Fig. A5.13	Mercury Porosimetry of AUC and UO ₂ Powders.....	440
Fig. A5.14	SEM Photographs of the Overall Morphology and of the Pores of a UO ₂ Particle ($D_p = 56 \mu\text{m}$).....	441
Fig. A5.15	Hg - Porosimetry of UO ₂ Powder.....	444
Fig. A5.16	SEM Photographs of Green Pellet (above : from UO ₂ ex AUC Process, bellow : from UO ₂ ex ADU Process).....	446
Fig. A5.17	Bed Expansion and Bubble Fraction in a Fluidized Bed of UO ₂ Powder.....	447

Fig. A5.18	Microscope Photographs of Microcavity Structure of UO_2 Powder at $U_0 = 1.0$ mm/s (Upper) and $U_0 = 3.5$ mm/s (Low).....	448
Fig. A5.19	Effect of U_0 on Microcavity Fraction in a Two Dimensional Fluidized Bed of UO_2 Powder.....	449
Fig. A5.20	Microcavity Size Distribution of UO_2 Powder.....	450
Fig. A5.21	Logarithmic Plot of Bed Voidage against Gas Velocity in the Bubbleless Expansion Region.....	451
Fig. A5.22	Variation of Tensile Strength with Void Fraction by the Break-off Test.....	452
Fig. A5.23	Powder Classification Diagram for Fluidization by Air (Ambient Conditions).....	456
Fig. A5.24	Residence Time Distribution of Solid Particles in a Continuous Fluidized Bed Reactor.....	458
Fig. A5.25	Degree of Decomposition vs. Mean Residence Time according to the Reaction Temperature.....	459
Fig. A5.26	Typical Example of Possible Operation Region in a Continuous Calciner at Aspect Ratio =1.....	461
Fig. A5.27	Effect of Residence Time on Each Component Fraction in a Mixed Type Reactor.....	462
Fig. A5.28	Mean Conversion vs. Mean Residence Time according to the Reaction Temperature in a Mixed Type Reactor.....	463
Fig. A5.29	Average Conversion vs. Mean Residence Time according to Hydrogen Concentration in a Mixed Type Reactor.....	464

1. 변환공정의 개선

1.1. 장치개선

- AUC 공급 장치의 개선

- 현상 및 조업

vibration feeder 로 공급시 반응기 내부의 스팀이 올라와 AUC 분말에 응축 분말의 유동도를 저하 → 공급불가

- 개선 방법

two pinch valve feeding system 채택 (Fig. A5.1) → 스팀 역류 방지, 분말 공급량 증가, 보수시간 단축

- 유동층 반응기의 가스 분산판 개선

- 현상 및 조업

cone type inconel 제 sintered metal plate 사용

→ 650 °C 에서 flange 와 분산판의 열팽창율의 상이로 인해 stress 발생 → 취약부분에 crack, 파열 구멍 생성, 함몰 현상
→ 가스 channel → 유동 상태 악화 → 기.고 접촉 효율 감소

- 개선 방법

cartridge type 의 sintered filter 를 가스 분산판으로 사용 (Fig. A5.2)

- 기대효과

열팽창율이 다른 sintered filter 를 상부로 올려 분산판 파괴 방지

중전 분산판 flange 는 파괴 우려 때문에 가열 불가능 했으나 개

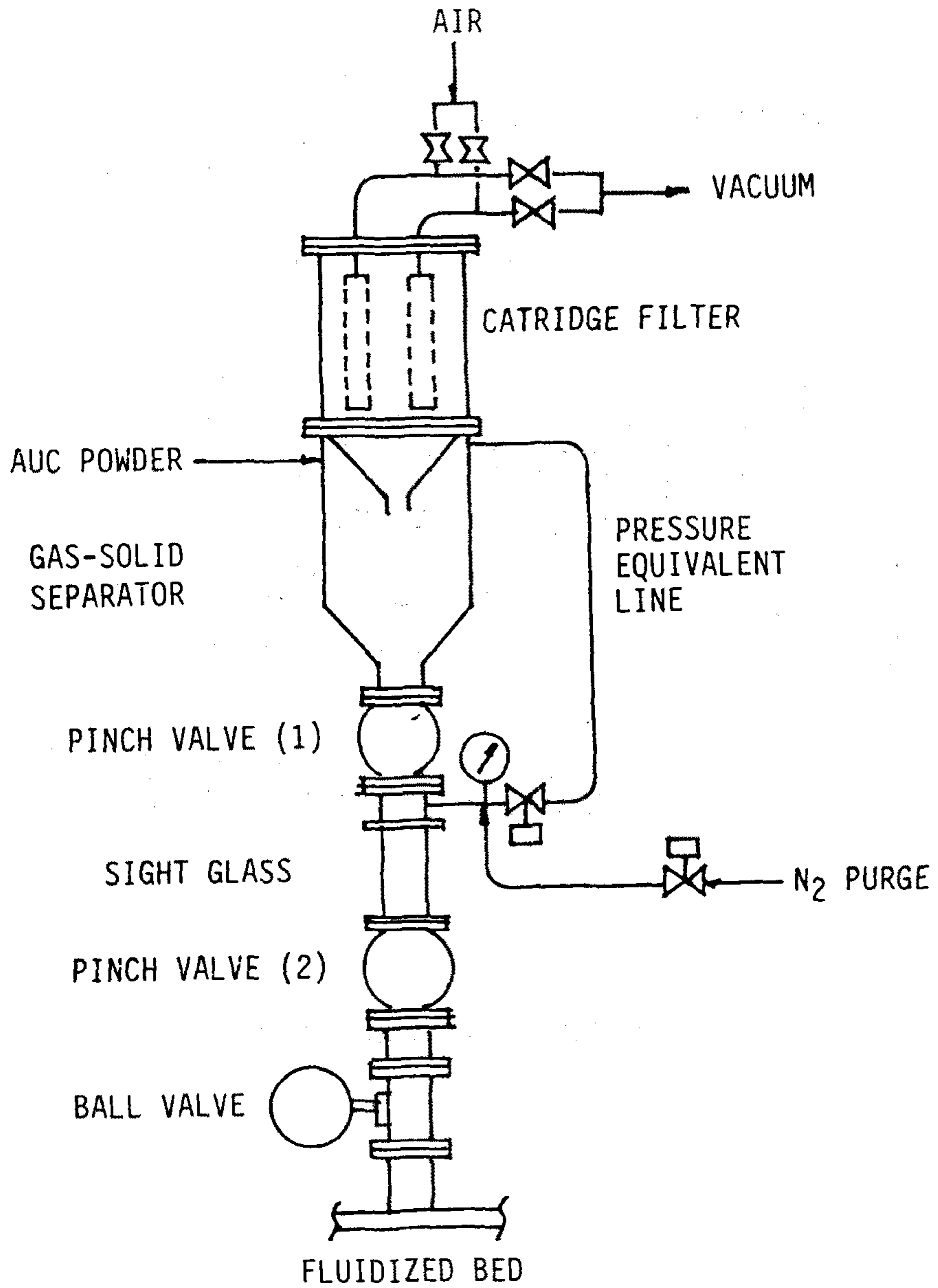


Fig. A5.1 Two Pinch Valves Feeding System for AUC (after Improvement)

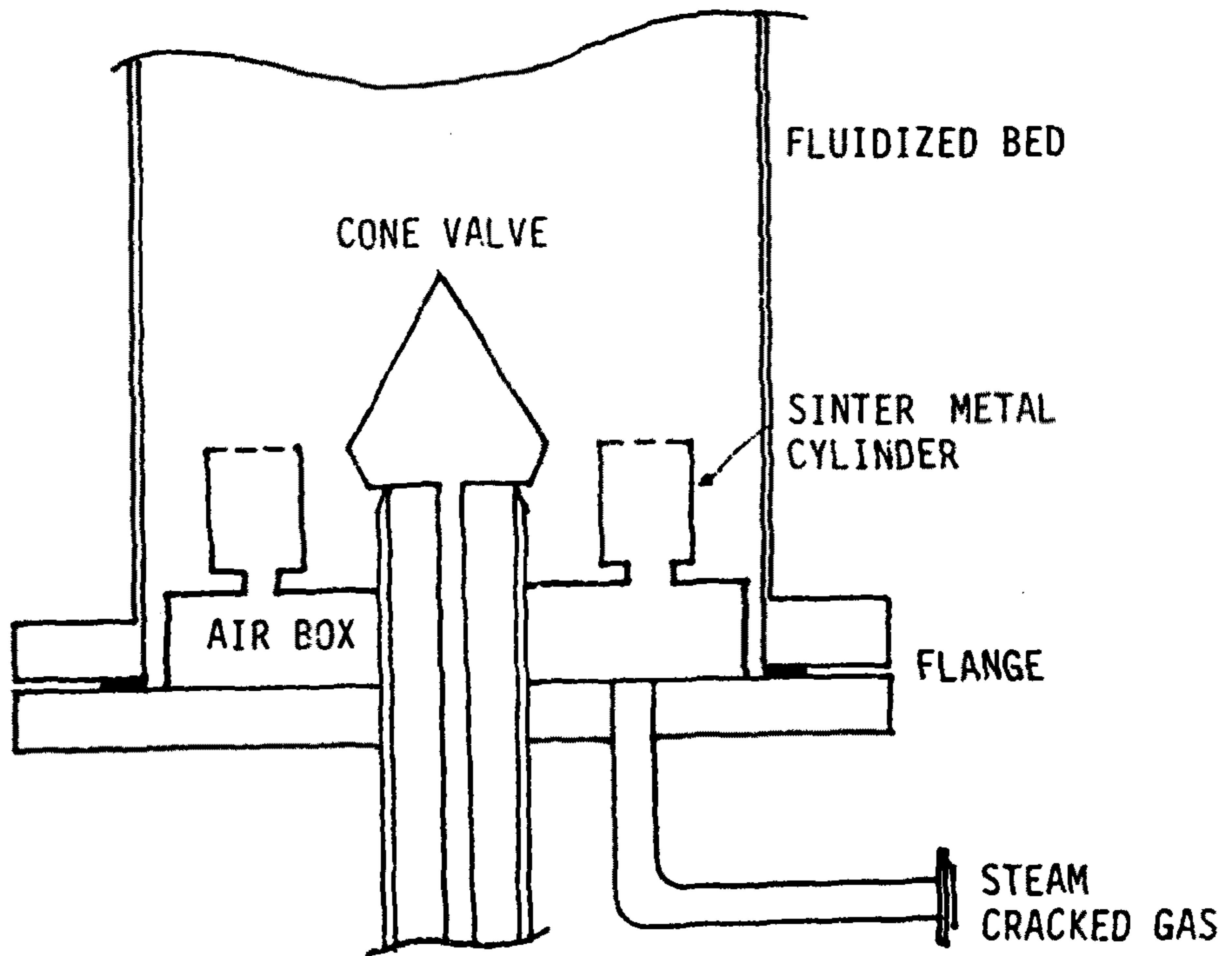


Fig. A5.2 Gas Distributor of Fluidized Bed Reactor (after Improvement)

선 후 flange 부분을 가열할 수 있어 초기 단계에서 AUC 분말의 공급량을 증가 시킴

1.2. 조업 방법 개선

- AUC slurry 이송 방법
 - pump → 공기압
 - slurry 로 인한 pump 고장 없음
- CO₂ 절약
 - excess 량을 100 %에서 50 %로 감소
 - aging 시 CO₂ 대신 air 사용
- UN 용액 공급량 결정

UN 용액의 우라늄 농도는 정제공정, 증발공정의 조업 변동으로 30 ~40 g/l 의 편차 발생 (우라늄 16 kg, 암모니아 요구량 10 kg 편차) → UN 용액 비중에 따라 공급량 보정 (Fig. A5.3)

2. AUC/UO₂ 분말 특성 규명

2.1. AUC 분말 구형과 mechanism 규명

- 실험
 - 25톤 pilot 플랜트 원통형 침전조에서 침전 시간별 AUC 채취 → 여과 → 세척 (Table A5.1)
 - 200톤 규모 상용규모에서 채취

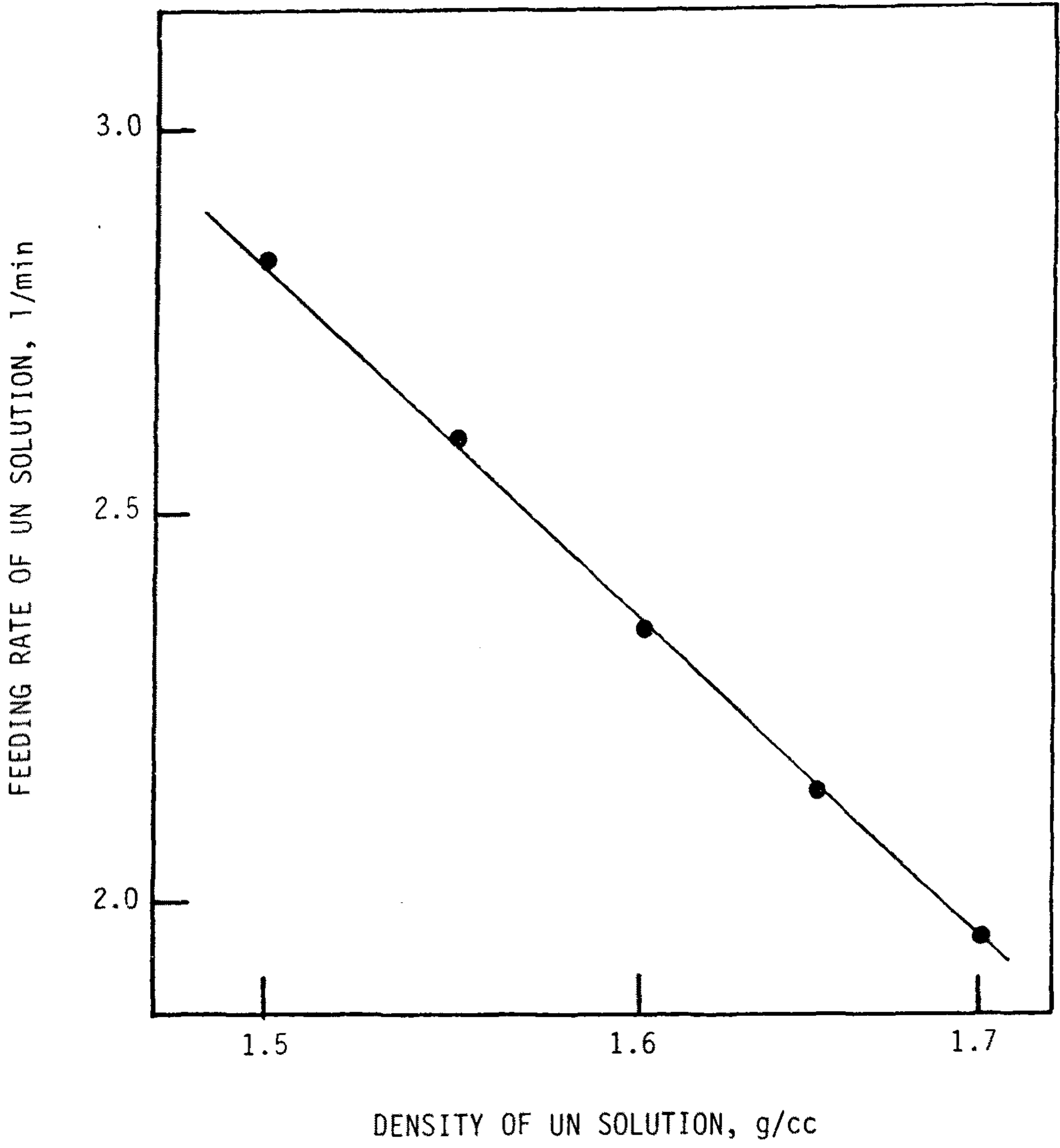


Fig. A5.3 Calibration Chart for Feeding Rate of UN Solution according to Density

Table A5.1 Sample No. according to UN Feeding Time

Sample No.	Sampling time	pH
a	UN feeding time ; 30 min	8.5
b	UN feeding time ; 60 min	8.4
c	UN feeding time ; 90 min	8.3
d	UN feeding time ; 120 min	8.3
e	Cooling time ; 30 min	8.3
f	Cooling time ; 60 min	8.3

- rounding mechanism 의 종류
 - pump impeller 에 의한 AUC 입자의 마모 : 침전초기, 침전조내 입자 밀도가 낮을 경우 impeller 재질의 hardness 가 강할 수록 입자 표면은 microrelief 현상이 발전 → 입자내 결정 결함 증가 (dislocation 등) → 입자 표면이 거칠어진다.
 - 입자와 침전조 벽과의 충돌

pump impeller 의 경우보다 mild, 침전조 기벽이 SUS 이기 때문에 micro-relief 현상이 크게 나타나는 편
 - 입자와 입자간의 충돌

충돌에 의한 defect 최소화, 입자 표면이 mild 하게 granulation
입자간 충돌 횟수는 입자간 평균 거리 역수에 지수적 증가 → 충돌 횟수 증가 시키려면 UN 농도 증가시켜 slurry 밀도 증가
- 25톤 pilot 결과
 - 침전시간에 따른 AUC 결정 모양 (Fig. A5.4~Fig. A5.9)
 - 30분 경과 : 단면비 3인 원내의 결정 모양
 - 60분 경과 : 비교적 큰 입자의 corner 와 edge 가 마모 되면서 granulation 시작
 - 90분 경과 : granulation 상당 진행, 작은 입자는 각이짐
 - 냉각 30분 후 : 입자 크기에 관계없이 거의 각이짐
 - 침전 시산에 따른 rounding mechanism
 - 30분 경과 : corner 와 edge 부분이 impeller 와의 충돌로 심한 균열 발달

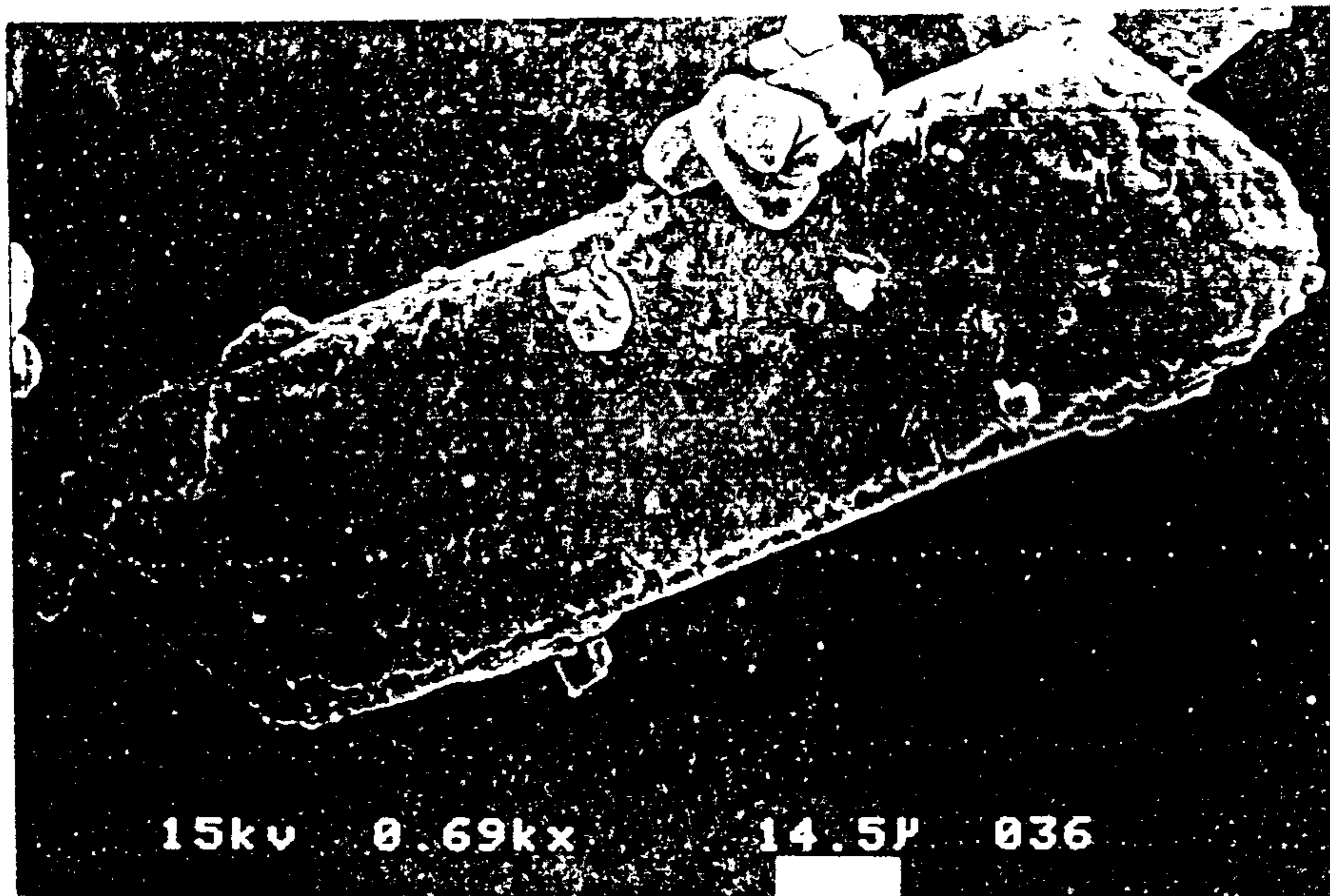


Fig. A5.4 SEM Photograph of AUC Particle (Sample a)

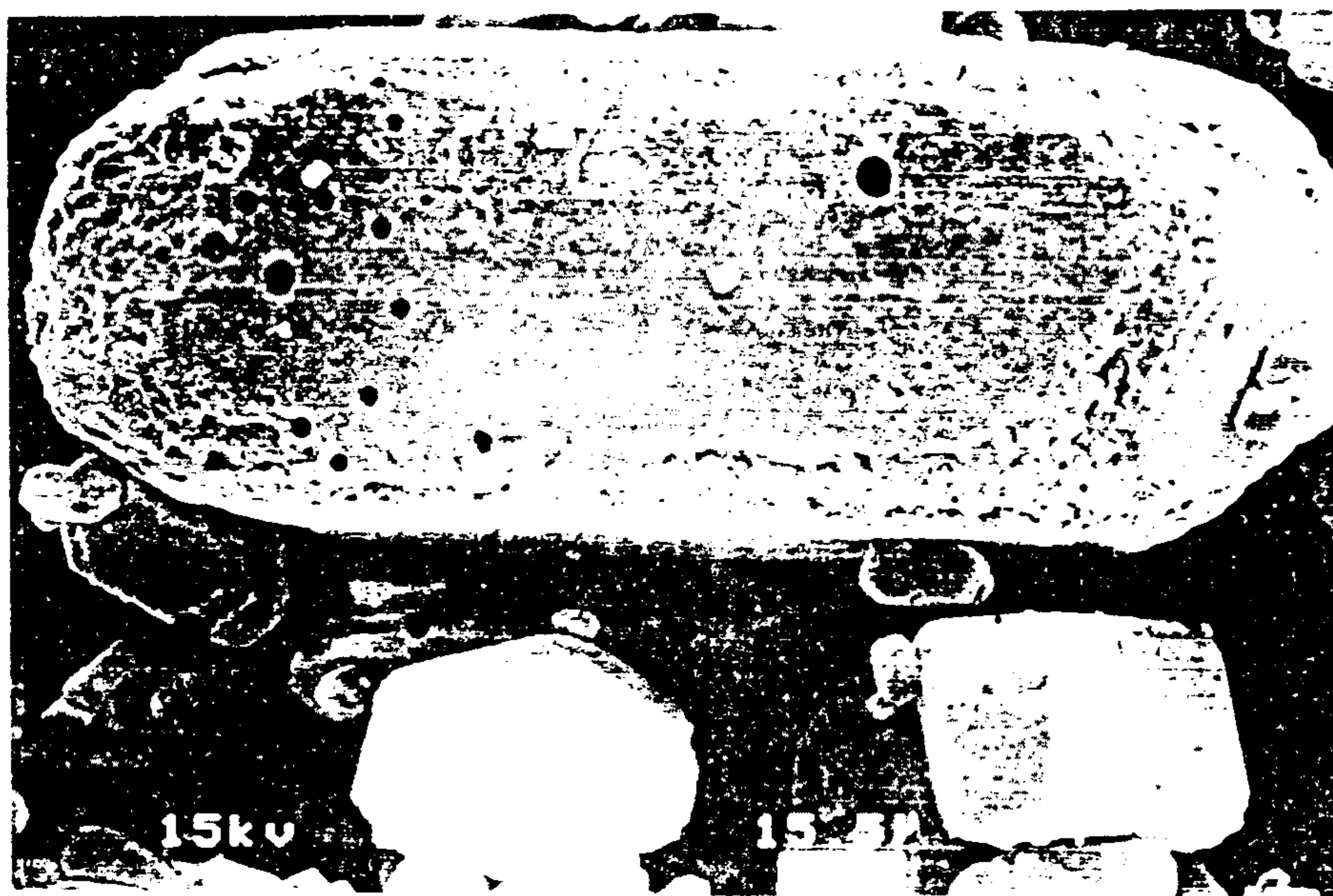


Fig. A5.5 SEM Photograph of AUC Particle (Sample b)

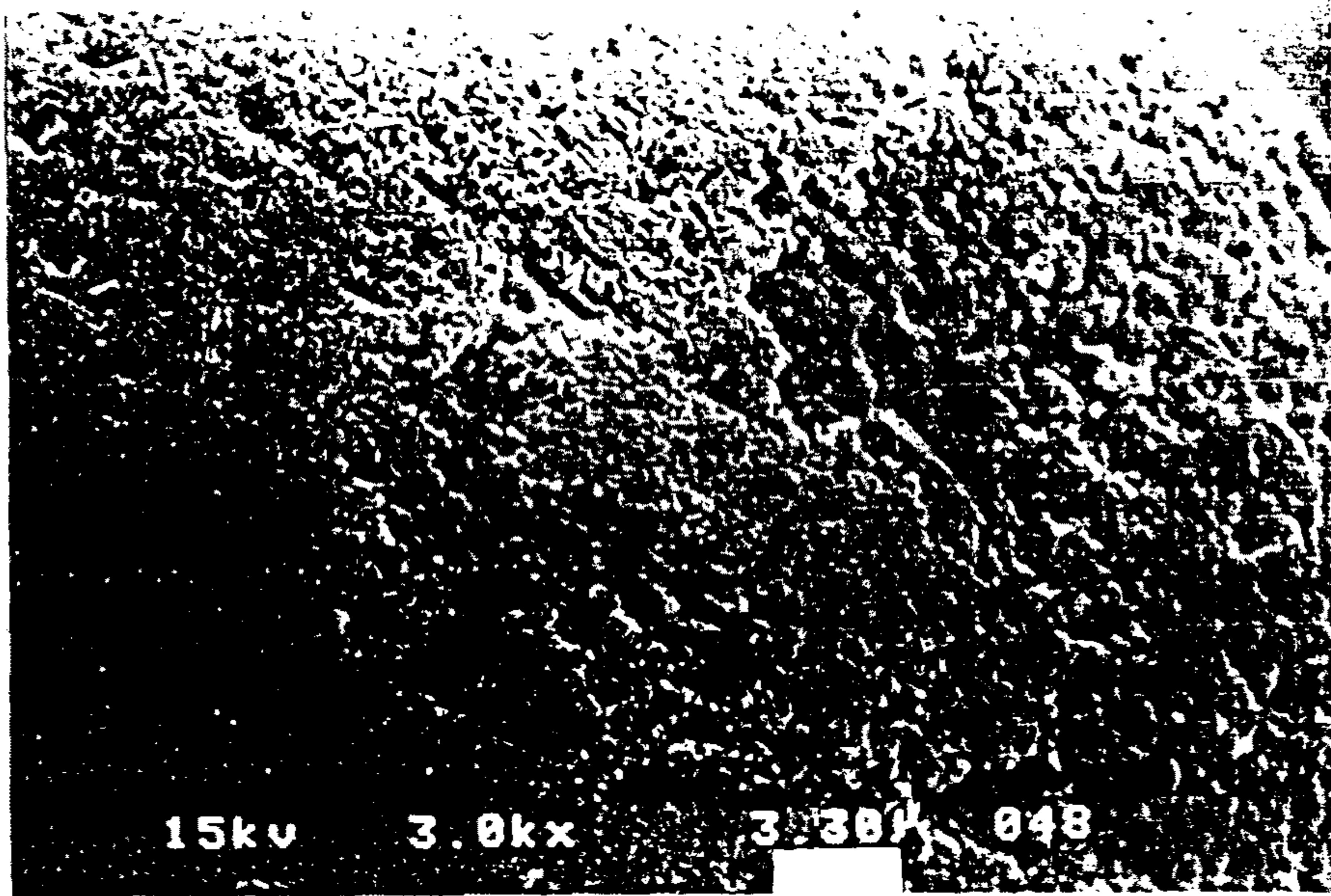


Fig. A5.6 SEM Photograph of AUC Particle (Sample c)

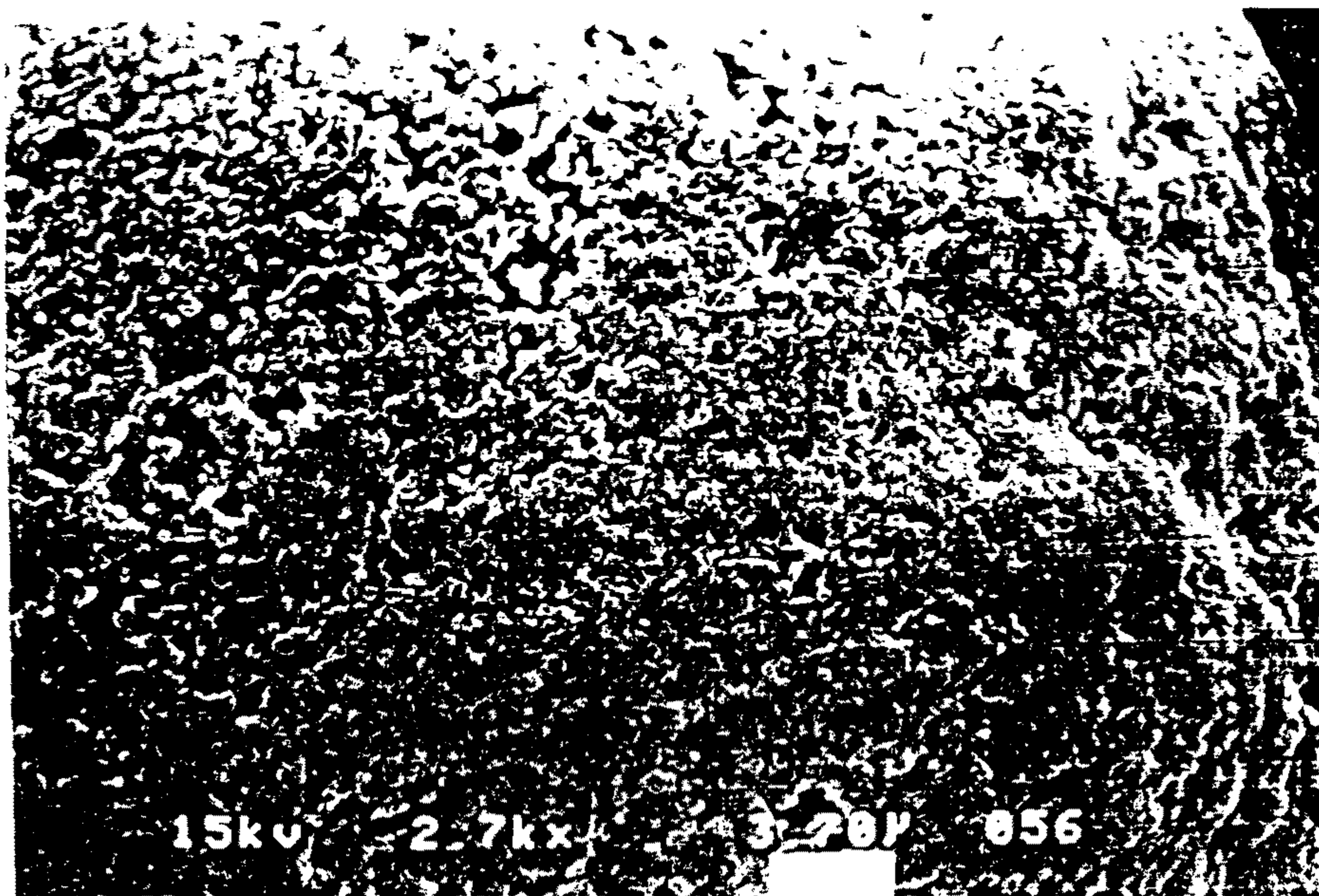


Fig. A5.7 SEM Photograph of AUC Particle (Sample d)

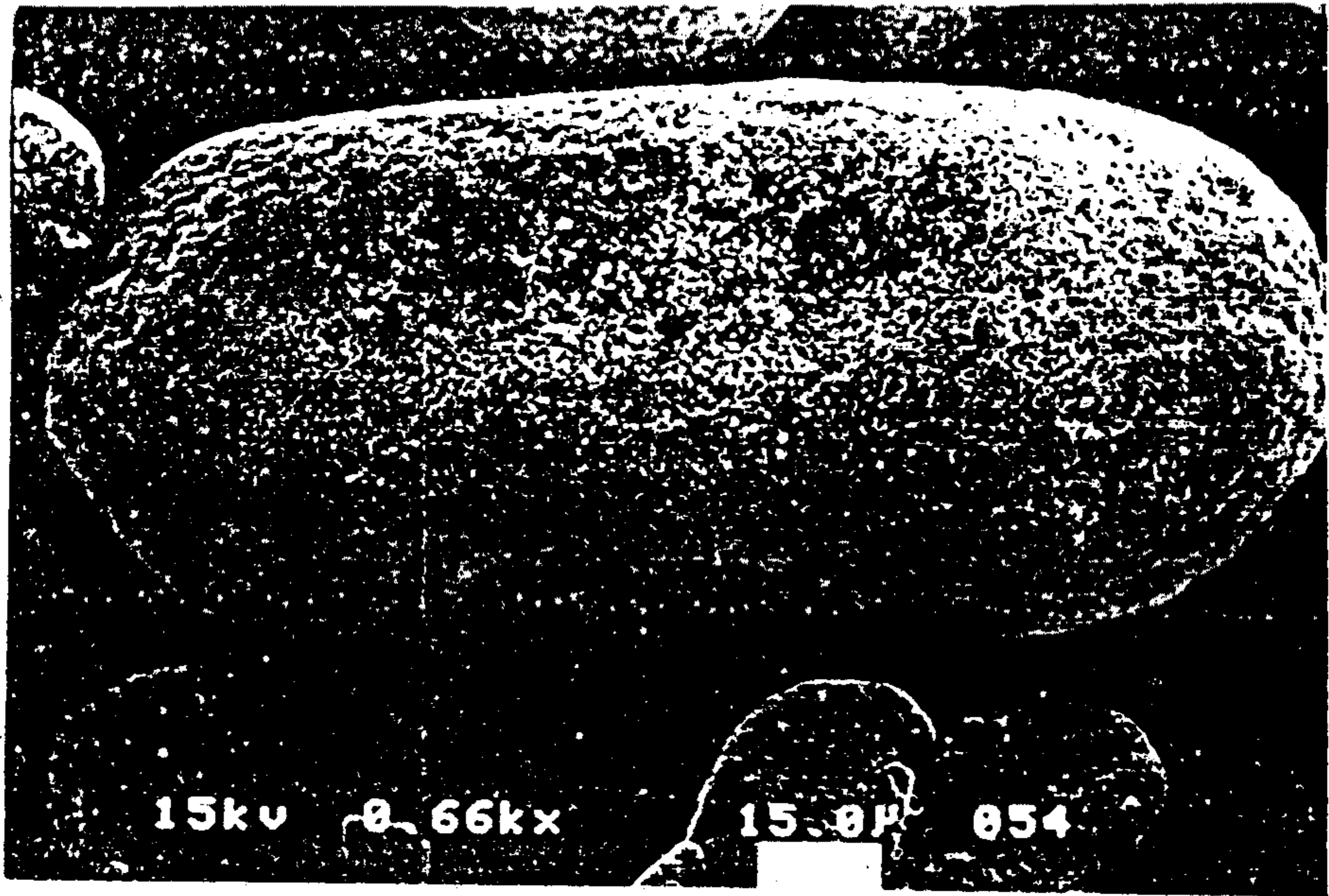


Fig. A5.8 SEM Photograph of AUC Particle (Sample e)

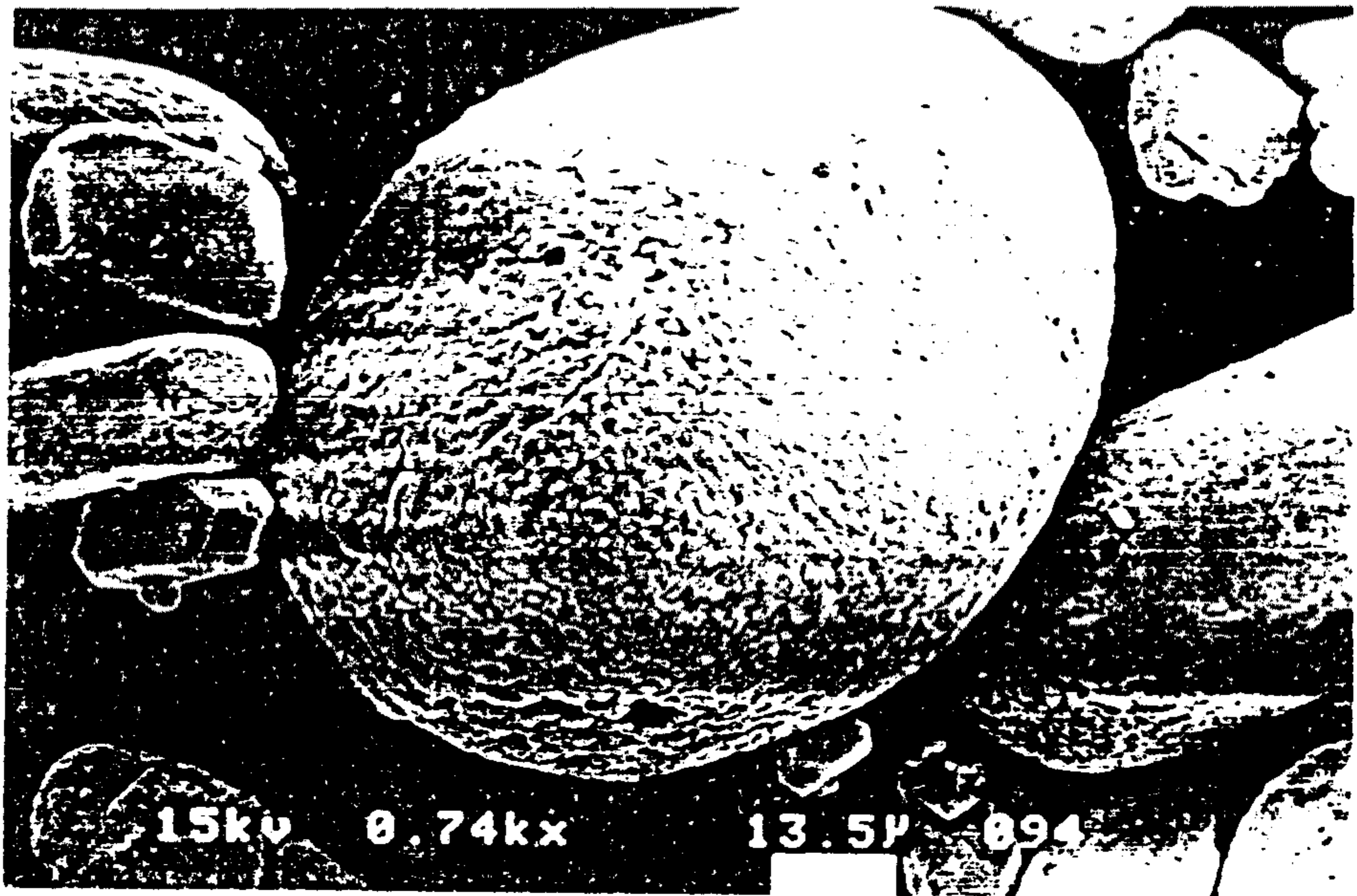


Fig. A5.9 SEM Photograph of AUC Particle (Sample f)

60분 경과 : corner 와 edge 부분이 심한 microrelief 현상

90분 경과 : 표면 defect 가 심한 corner 와 edge 부분에 미세

AUC 입자 부착 시킴

냉각 30분 후 : AUC 입자의 corner 와 edge 부근은 미세 AUC 입자

로 거의 떨어져 있고 flat 한 면은 본래의 결정면

- 침전 특성 요약 : 응집에 의한 rounding

침전 초기 : 입자의 habit 변화 → pump impeller 에 의함, 입자

표면에 심한 defect 유발

침전 후기 : AUC 입자 밀도 증가 → 2차 핵 생성 급격 → 2차 핵

이 corner 와 edge 에 부착 (표면 에너지가 높기 때문)

냉각 단계 : 비교적 입도가 큰 AUC 입자의 corner 와 edge 는 미

세 입자로 완전히 덮힘 → AUC 입자 표면이 smooth

• 200 톤 상용공장 결과

- mechanical 에 의한 rounding

침전초기는 앞의 경우와 동일 하나 → 점점 mechanical rounding

된다 (Fig. A5.10).

응집현상 없고 침전 초기와 같은 표면 현상, 입자표면 smooth

- rounding mechanism 변화 이유

침전조의 구조적 변화로 인한 mixing 상태 차이

mixing nozzle 의 induction pipe 위치 변경, 주입 gas 량 증가

→ mixing intensity 를 증가시키는 조업 → 입자간의 거리가 멀

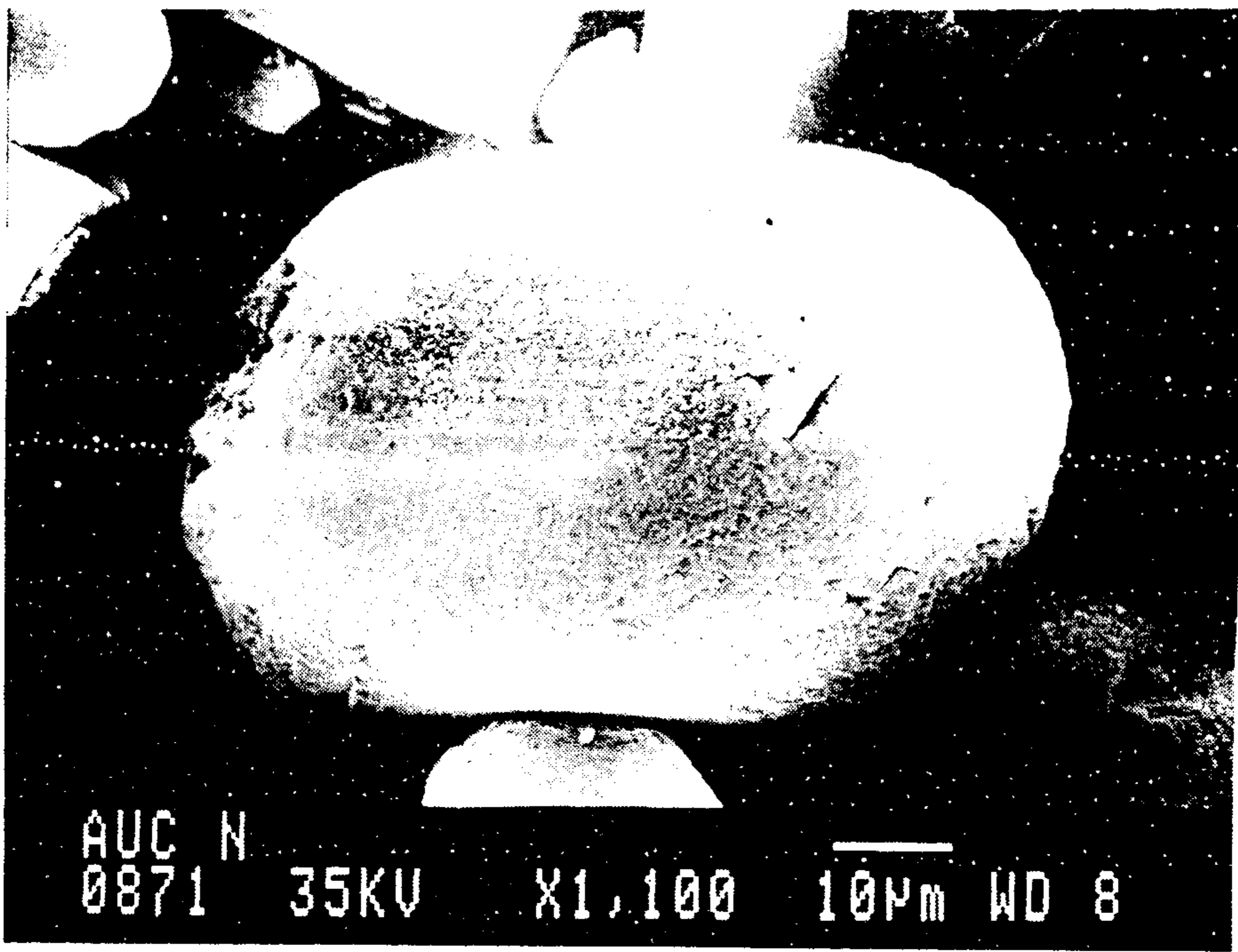
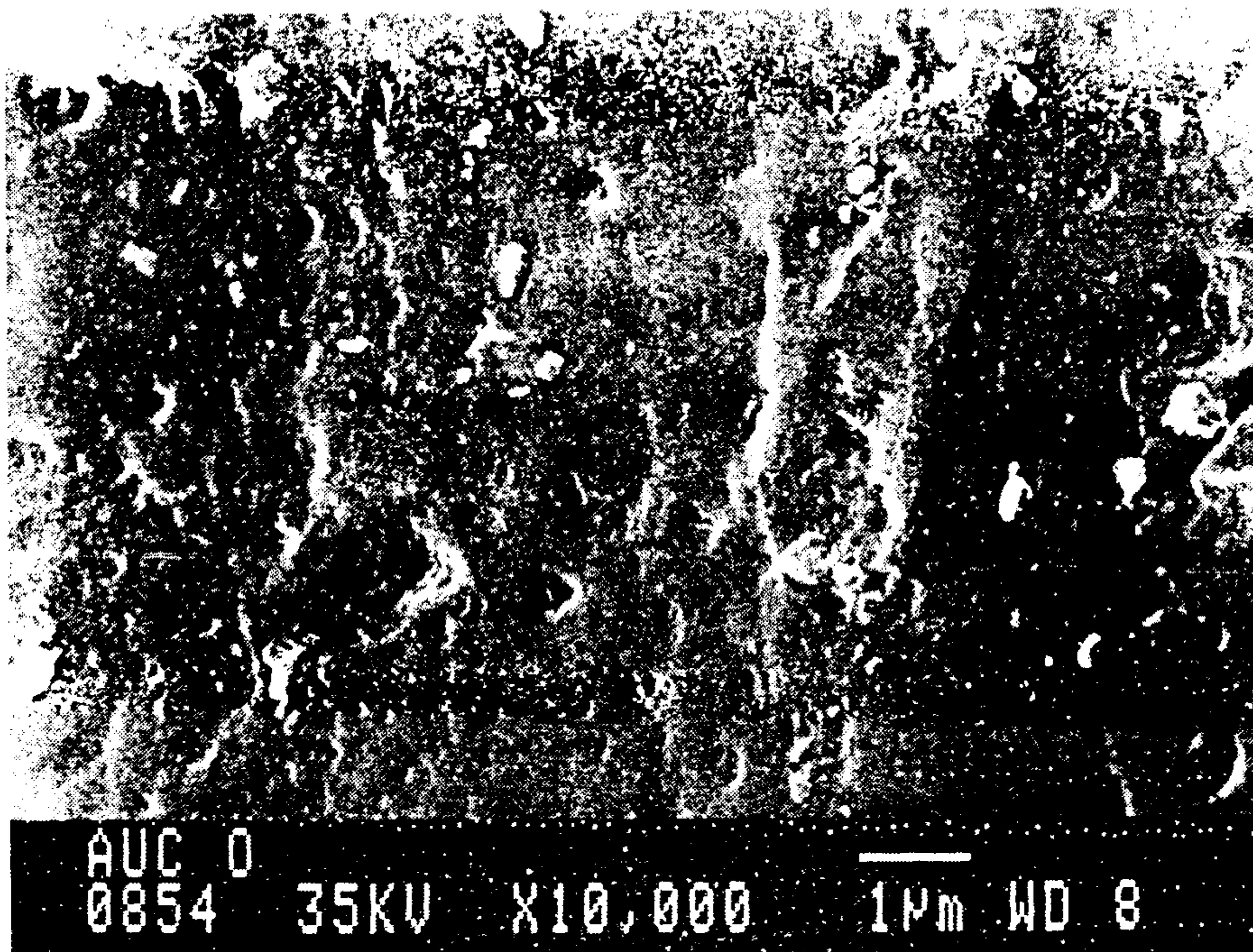


Fig. A5.10 SEM Photograph of Surface (above) and overall (bellow) of AUC

어지고 입자간 상대속도가 증가하여 미세분말 deposition frequency
가 감소하기 때문

- UO₃ 분말 표면 비교

- Fig. A5.11 는 25 ton pilot, Fig. A5.12 는 상용공장
UO₃ 표면이 두 경우의 rounding mechanism 차를 설명

2.2. UO₂ 분말 특성

- Hg-porosimetry 와 SEM 으로 부터 UO₂ 물성 예견

- AUC 와 UO₂ 의 mercury porosimetry (Fig. A5.13)
- SEM 으로 관찰된 pore 크기와 mercury porosimetry pore 크기와의
정량적 관계

(가정) pore 를 타원형으로 간주 (Fig. A5.14)

$$D_c/L_{min} = \sqrt{2\alpha} / \sqrt{\alpha^2 + 1}$$

D_c = mercury porosimetry 상의 기공 크기

L_{min} = SEM 으로 관찰한 타원형 pore 의 단축길이

= SEM 으로 관찰한 타원형 pore 의 장축대 단축 길이비

- 가 아무리 큰 pore 라도 mercury poresimetry 상에서는 $\sqrt{2}$
 L_{min} 으로 나타남

- AUC 로 만든 UO₂ 의 기공이 단일 분포임을 처음으로 입증
- 실험 결과 (Table A5.2)

mercury porosimetry a, b 지점에서 예측한 tap density 값과 tap
densimeter 에서 측정한 값 잘 일치

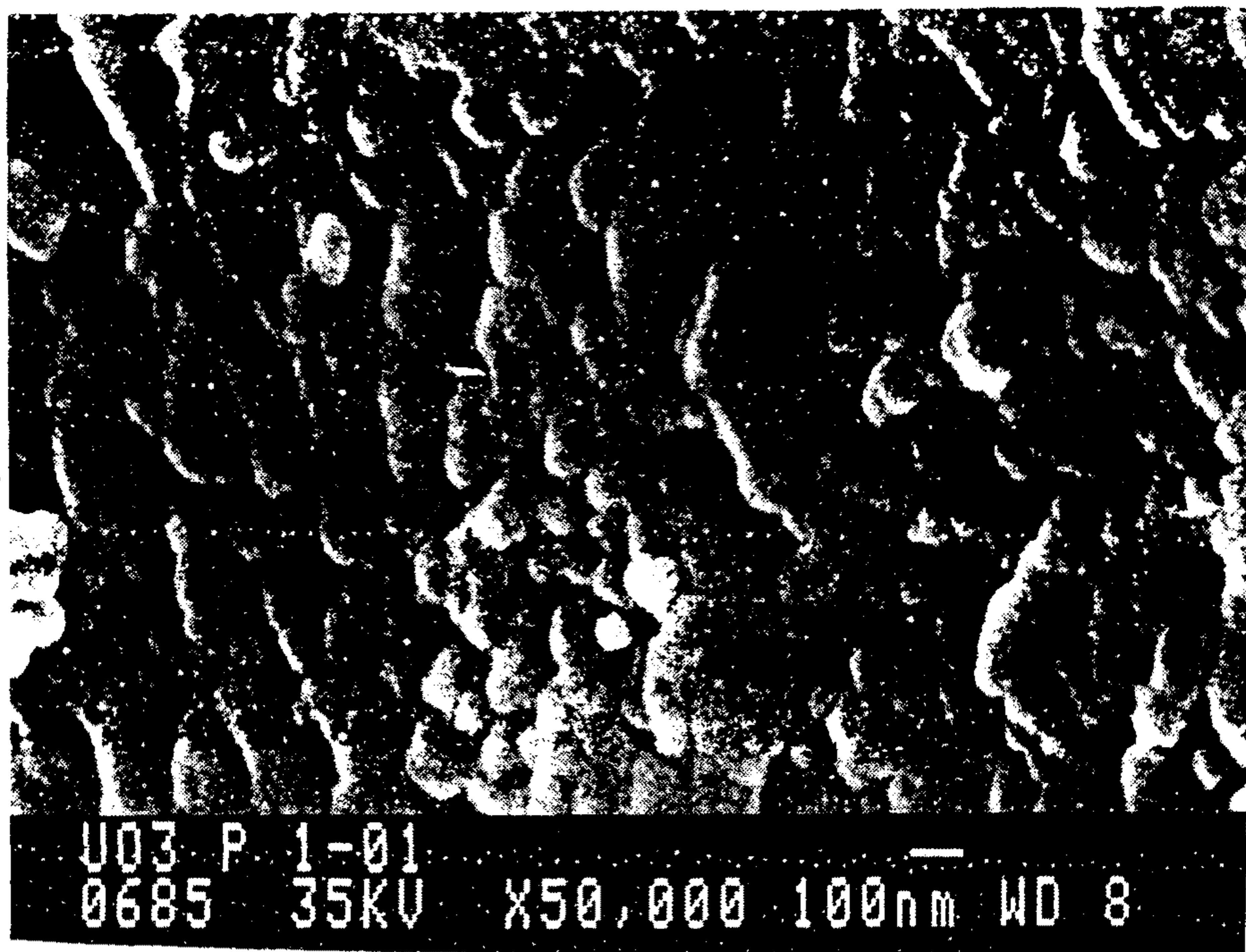


Fig. A5.11 SEM Photograph of UO₃ Surface

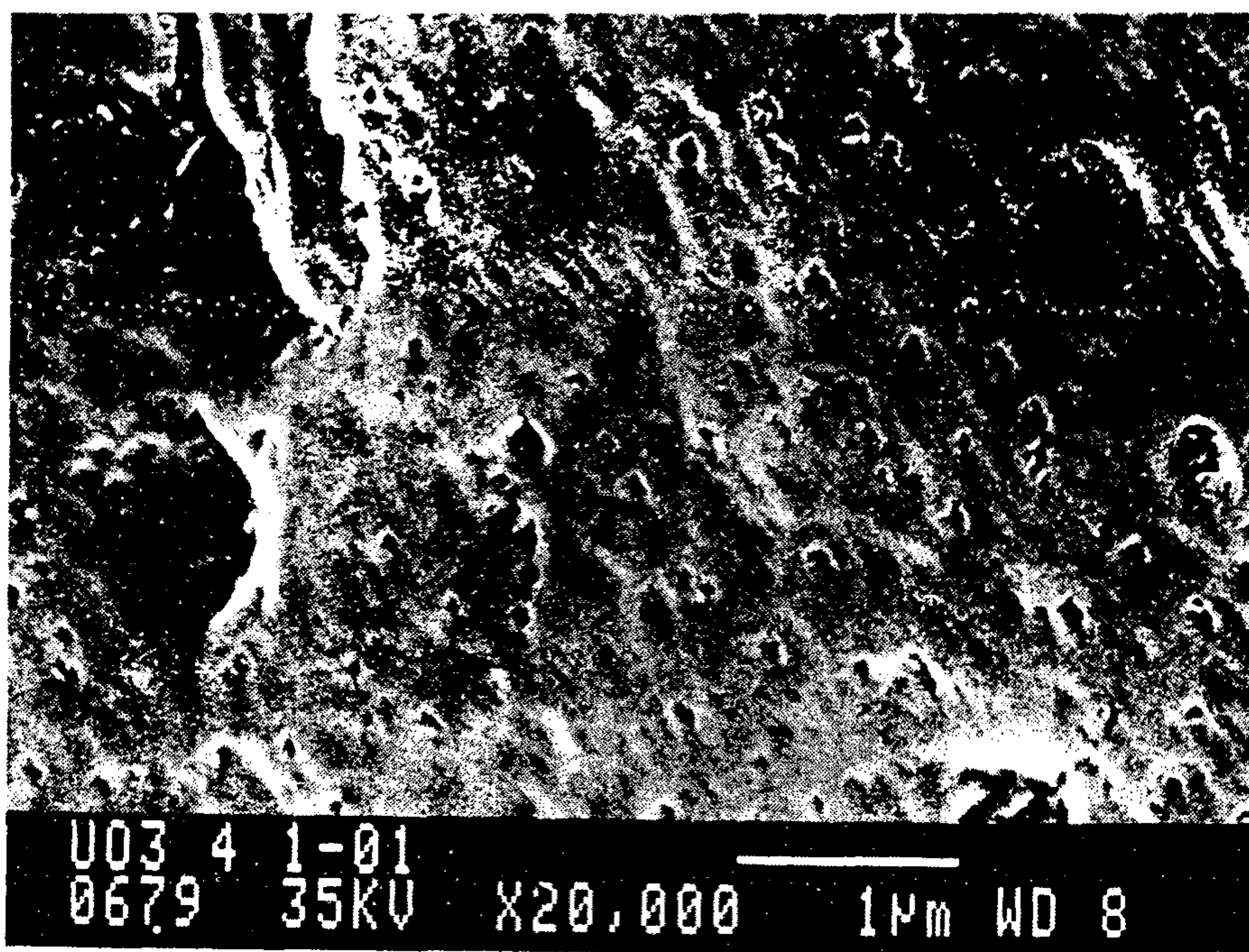


Fig. A5.12 SEM Photograph of UO₃ Surface

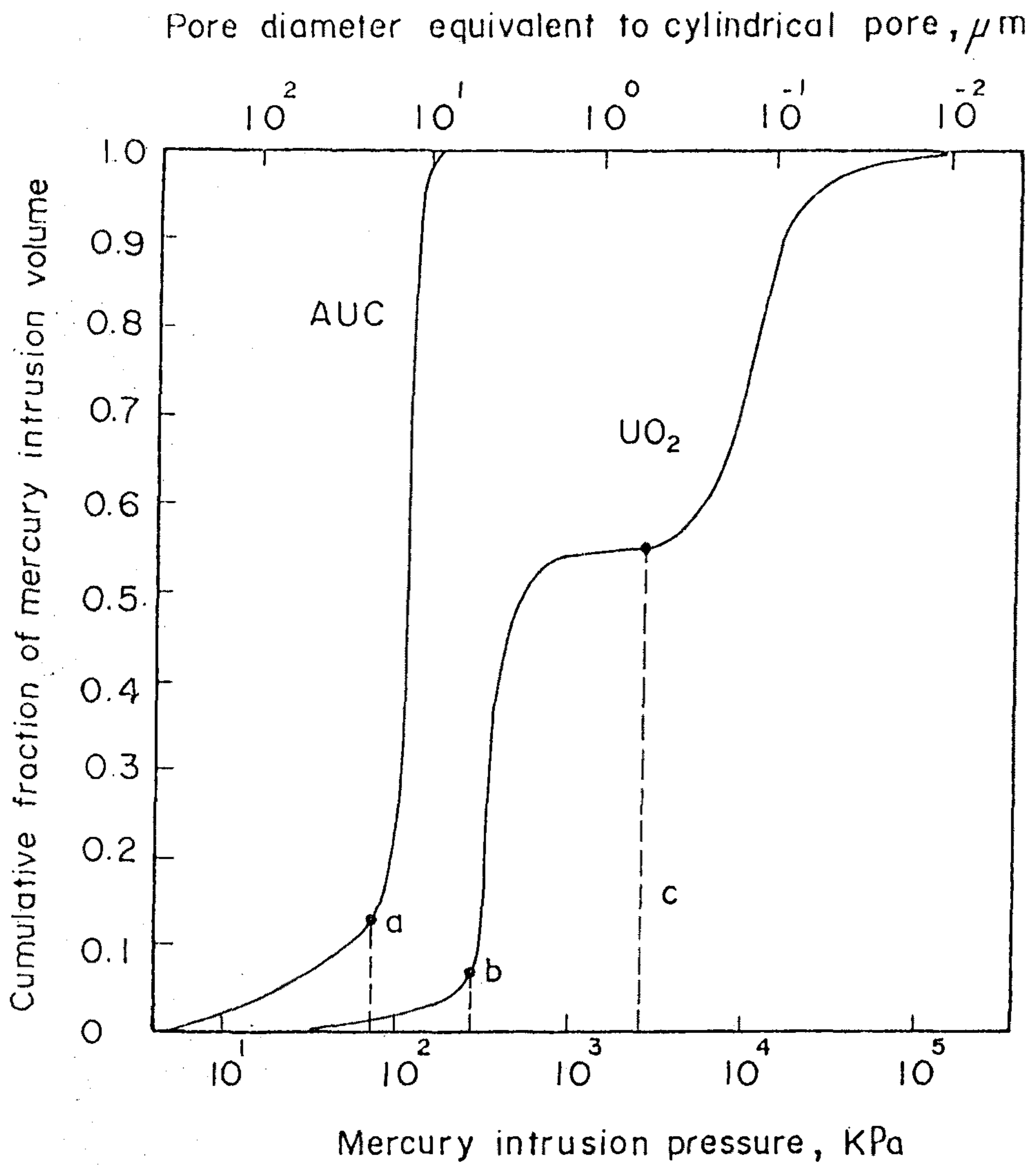


Fig. A5.13 Mercury Porosimetry of AUC and UO₂ Powders

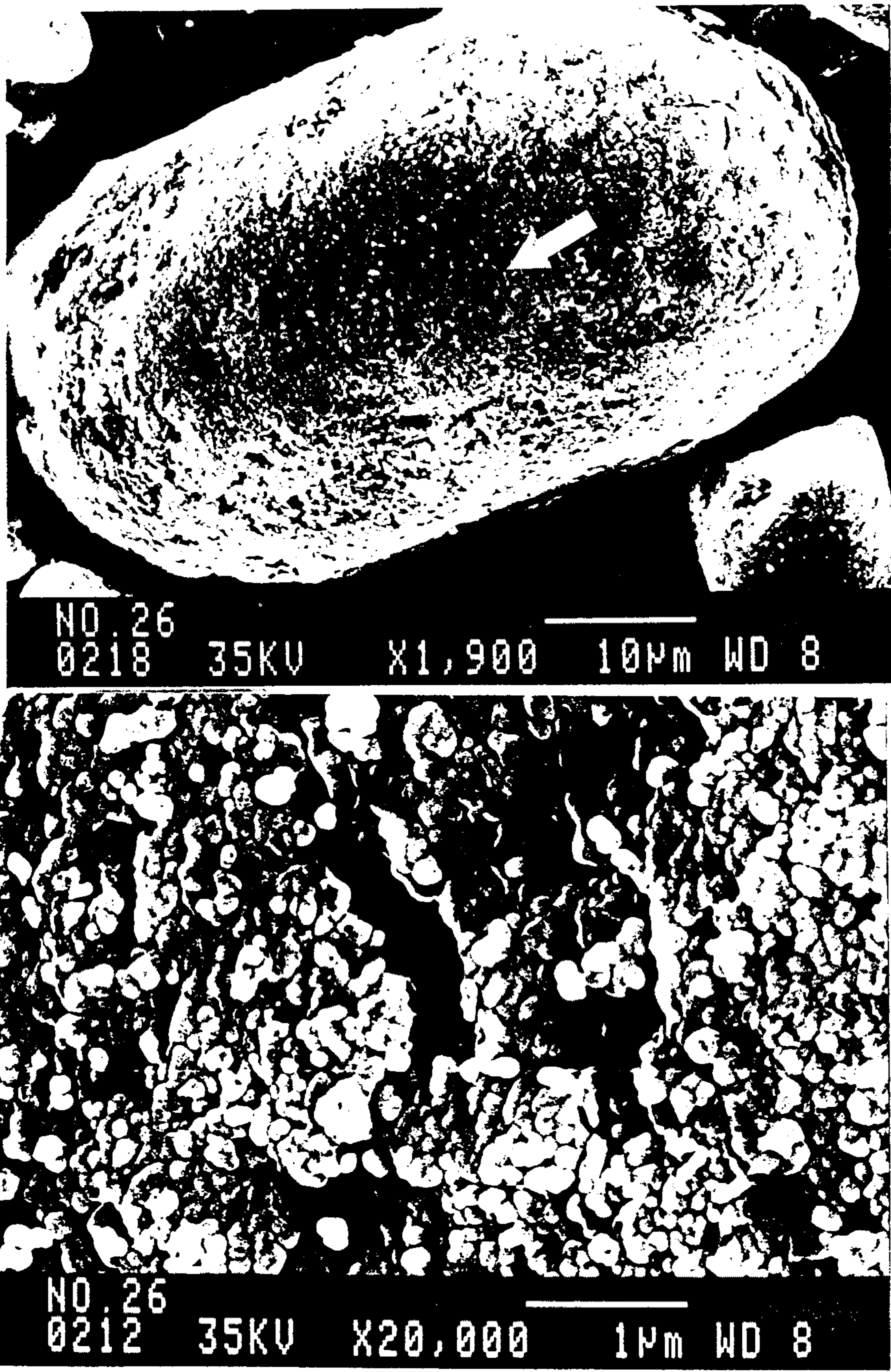


Fig. A5.14 SEM Photographs of the Overall Morphology and of the Pores of a UO_2 Particle ($D_p = 56 \mu m$)

Table A5.2 Experimental Results

Item	AUC	U02
Mean particle size, μm	30.0	20.0
coefficient of variance	0.39	0.54
Total intrusion volume, Mg/m^3	0.2730	0.2673
Particle density, Mg/m^3	2.77	10.58
Breakthrough pressure, kPa	75.8	220
Tap density, Mg/m^3		
measured by a tap densimeter	1.65	2.84
measured from mercury porosimetry	1.67	2.89
Maximum pore size, μm		
from mercury porosimetry		0.60
from SEM observation		0.65
Apparent particle density, Mg/m^3	2.77	4.65

mercury porosimetry c 지점에서 예측한 particle density 값과
비교법으로 측정한 값과 잘 일치

2.2. UO₂ 분말의 기공생성 및 변화 과정

- UO₃ 기공 생성
 - 저온인 경우 spherical type
 - 고온인 경우 laminate type
- UO₂ 기공 구조는 UO₃ 에서 결정

2.3. 소결성 향상을 위한 분말 특성 연구

(ADU 와 AUC 분말의 비교를 통해 특성 해석)

- UO₂ 분말들의 hardness 를 비교 측정
 - 수은 porosimetry 에 의한 측정 (Fig. A5.15)
slope 이 클 수록 hardness 작음
 - SEM 에 의한 측정 (Fig. A5.16)
입자 모양은 그대로 유지한 경우가 hardness 가 큼
- AUC 로 제조된 UO₂ 분말의 hardness 가 비교적 큼 → 높은 압분 압력, 낮은 소결 밀도 예상
- hardness 에 영향을 주는 요인 : crystallite 사이의 bond strength

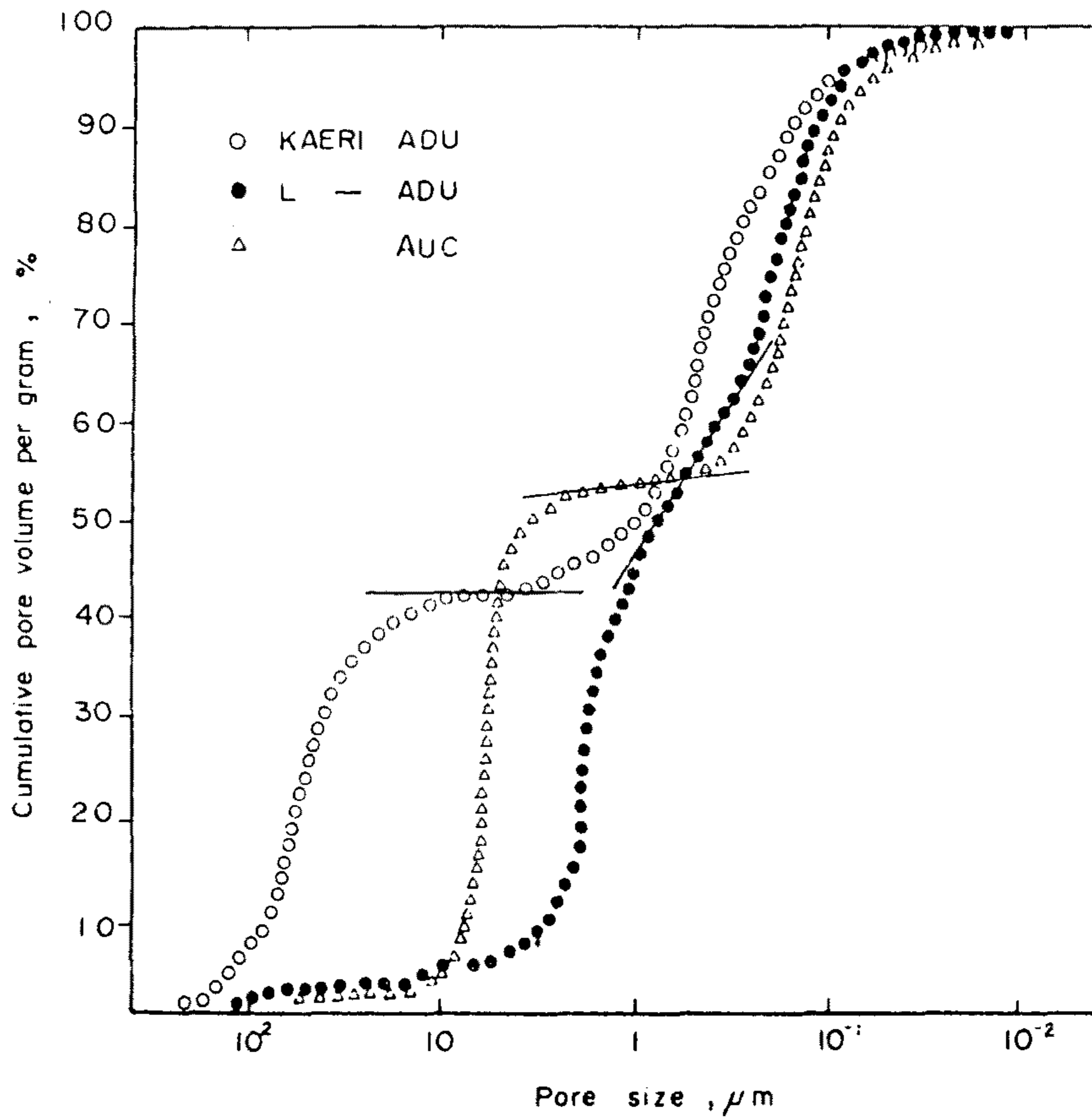


Fig. A5.15 Hg - Porosimetry of UO₂ Powder

3. UO₂ 분말의 유동 특성

3.1. 층 팽창 특성 (Fig. A5.17)

- 비기포 발생 영역
 - 기포 발생없이 층 팽창 → cavity 구조 (Fig. A5.18)
 - 유속이 증가할 수록 cavity 분율 증가 (Fig. A5.19)
 - cavity 는 log-normal 크기 분포를 갖는다 (Fig. A5.20)
 - Richardson-Zaki 식에 잘 적용 (Fig. A5.21)
- 기포 발생 영역
 - 농후상 높이는 새로 제안한 ODD (Optimum Dual Drainage) 법으로 측정
 - 유동 특성 속도, 농후상 특성 측정 (Table A5.3)

3.2. 유동 특성

- 입자간 인력 측정
Break-off test 로 부터 입자간 tensile strength 측정 (Fig. A5.22)
- Rumpf 식에 의해 freely bubbling 상태에서의 Fi 계산

$$C_t = \frac{1-\epsilon}{\epsilon} \frac{F_i}{d_p^2}$$

C_t : tensile strength

ε : 층 기공율

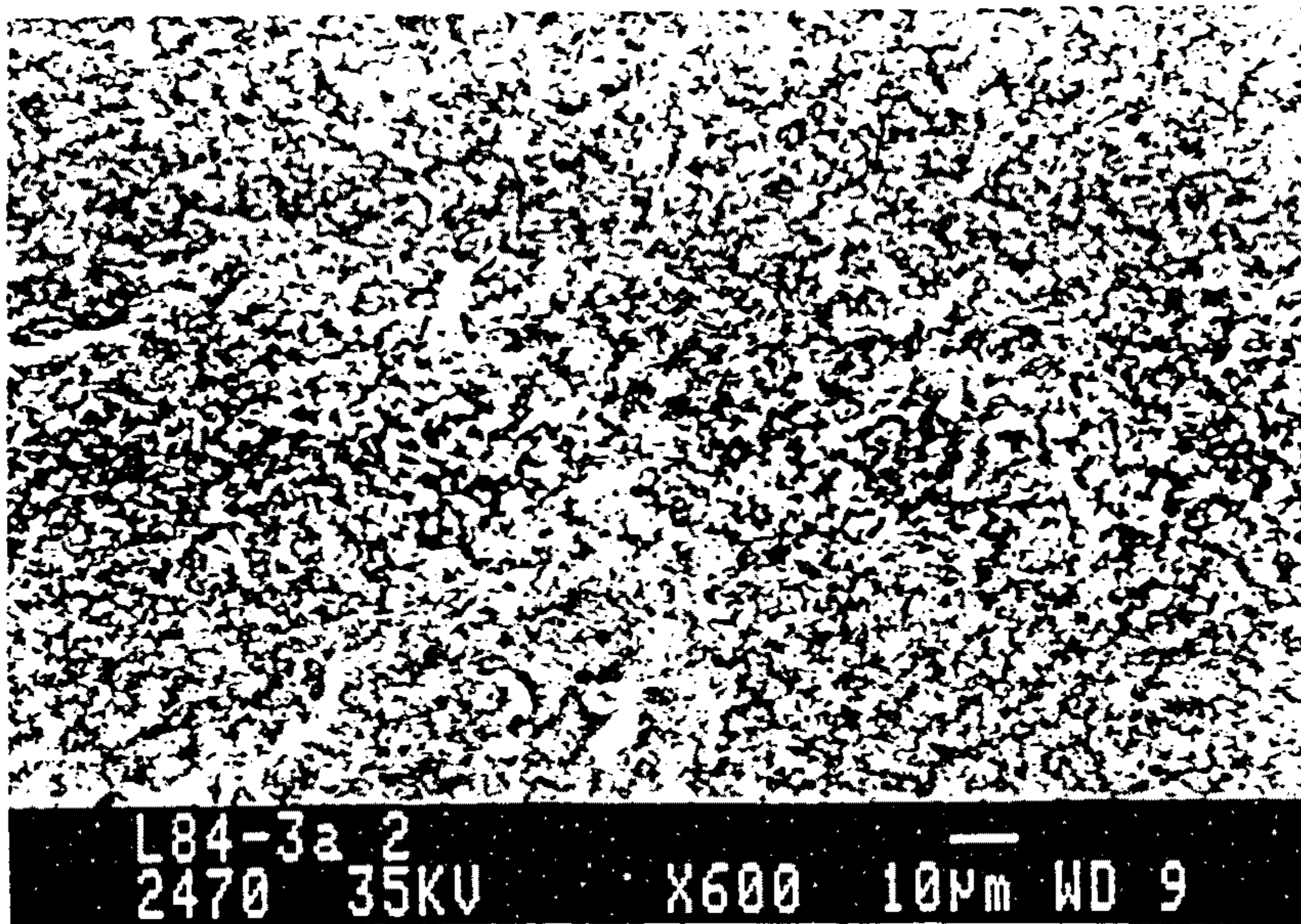
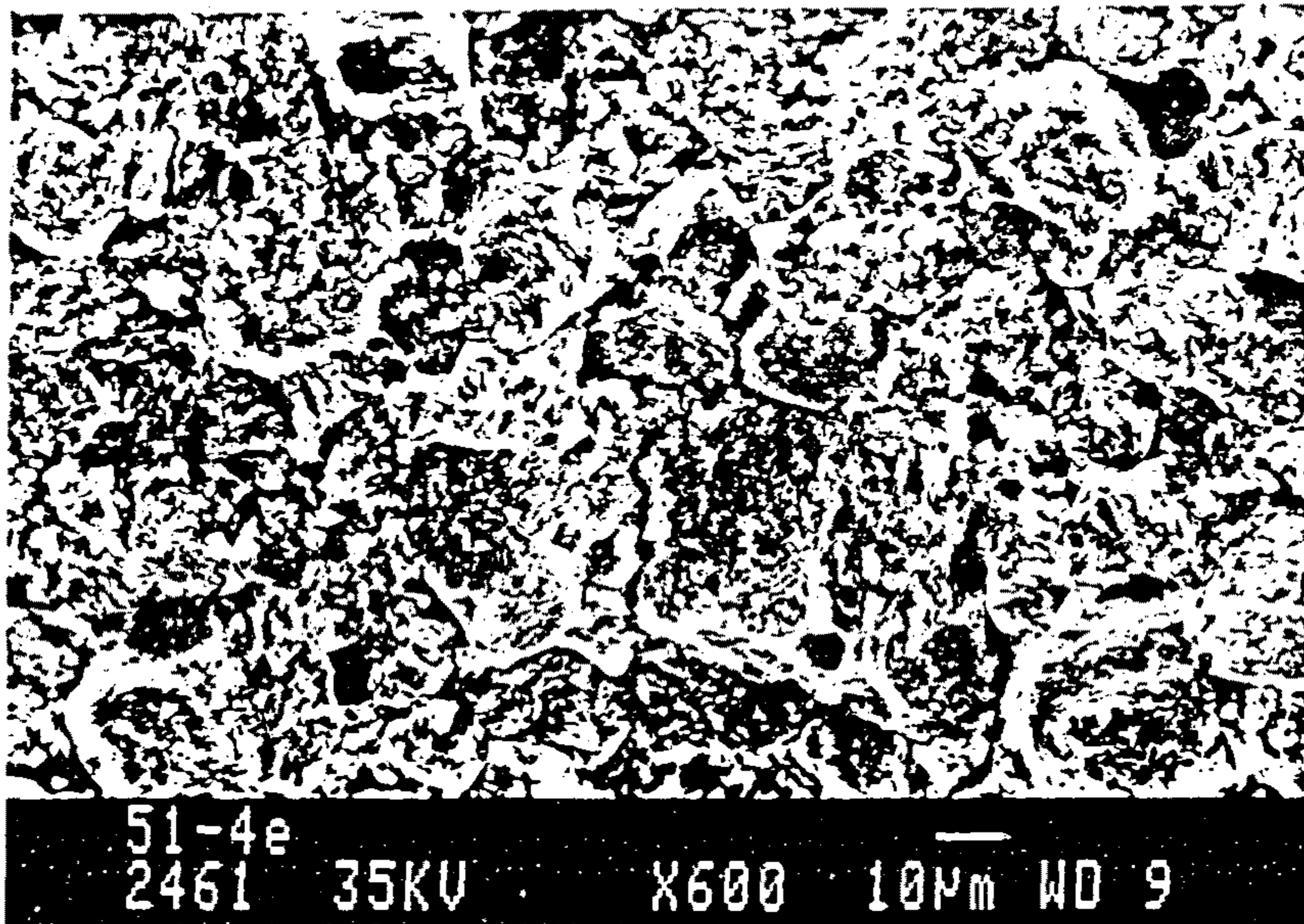


Fig. A5.16 SEM Photograph of Green Pellet (above : from UO_2 ex AUC Process
bellow : from UO_2 ex ADU Process

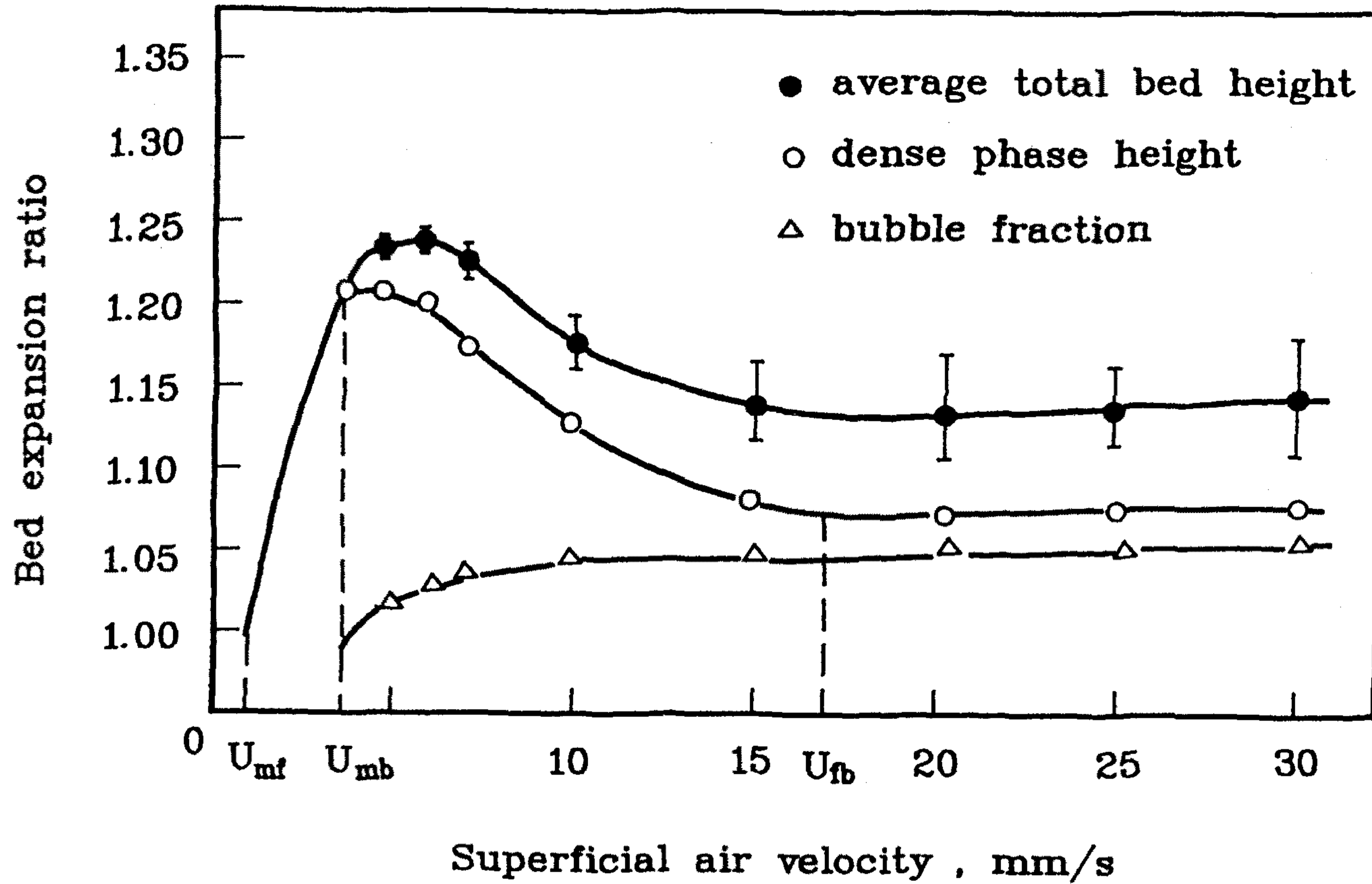


Fig. A5.17 Bed Expansion and Bubble Fraction in a Fluidized Bed of UO₂ Powder

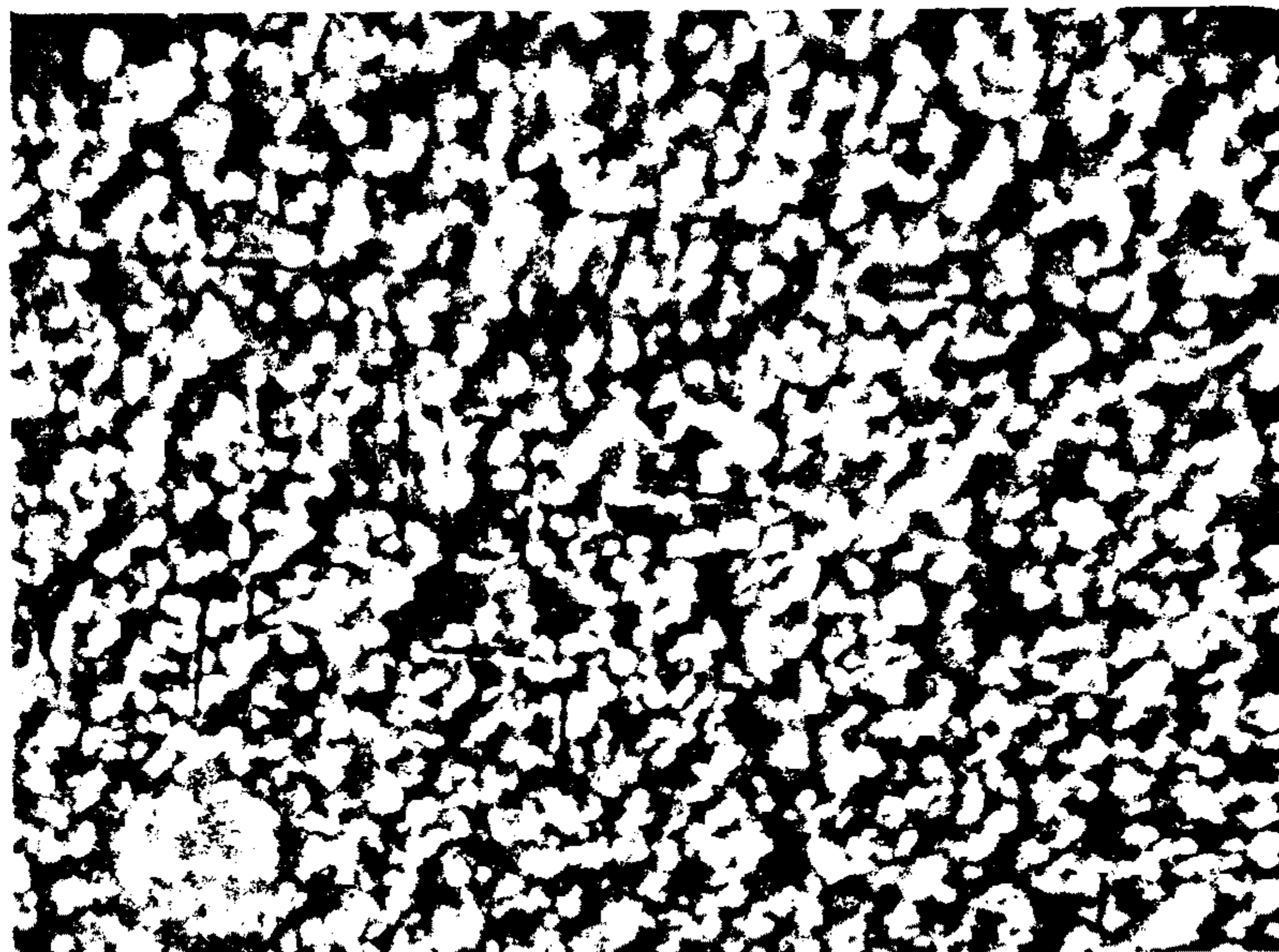
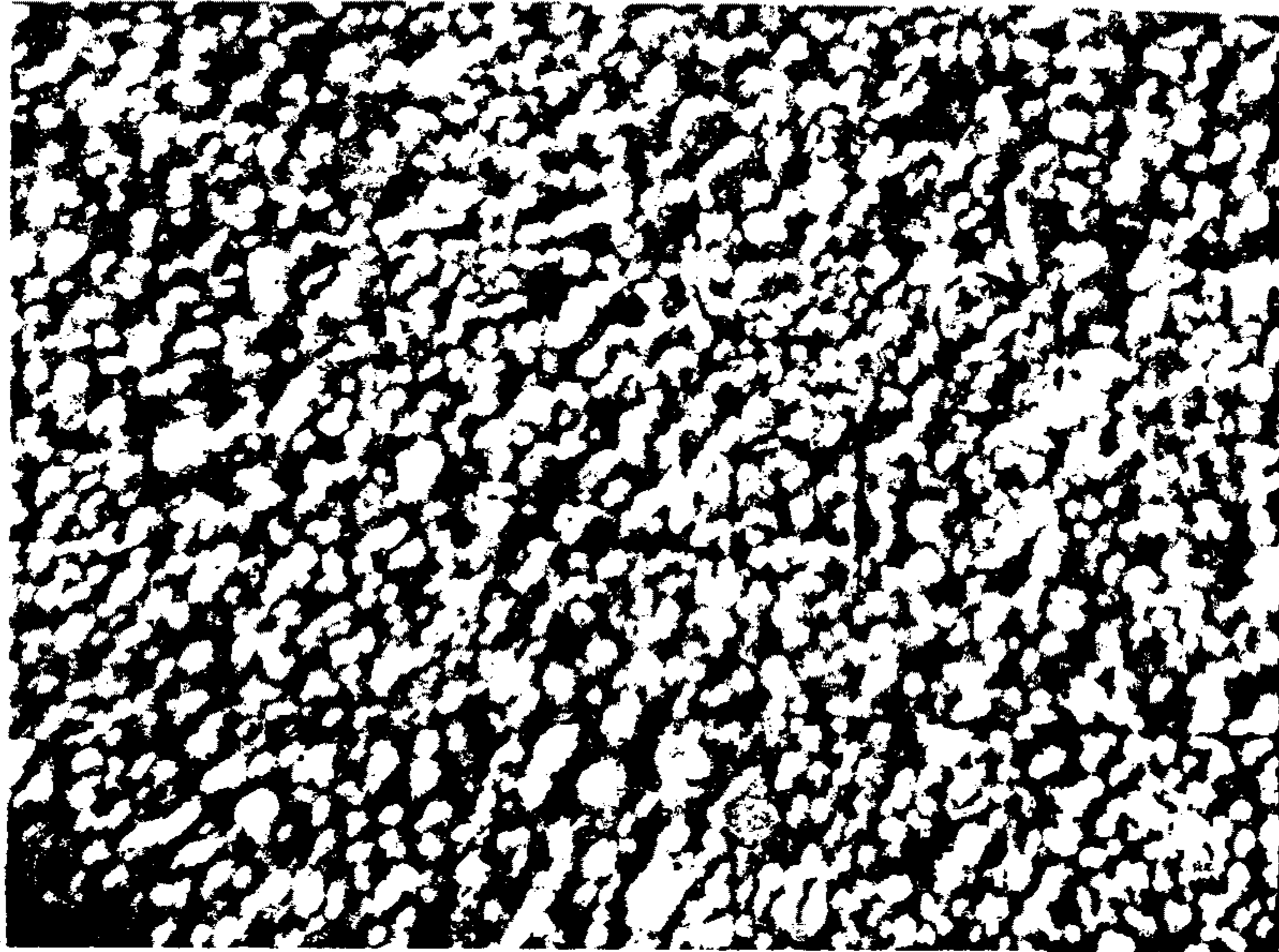


Fig. A5.18 Microscope Photographs of Microcavity Structure of UO₂ Powder at $U_o = 1.0$ mm/s (Upper) and $U_o = 3.5$ mm/s (Low)

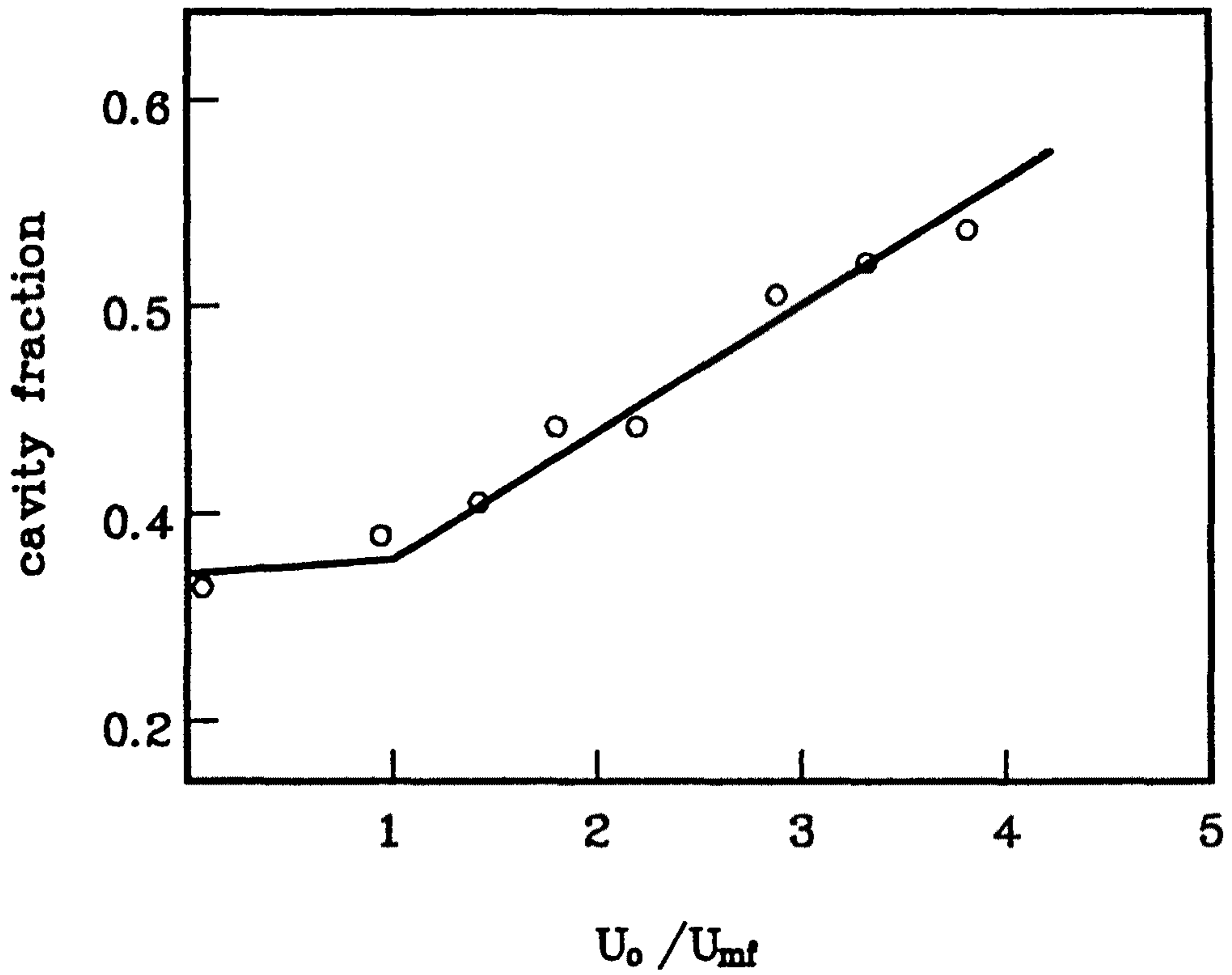


Fig. A5.19 Effect of U_o on Microcavity Fraction in a Two Dimensional Fluidized Bed of UO_2 Powder

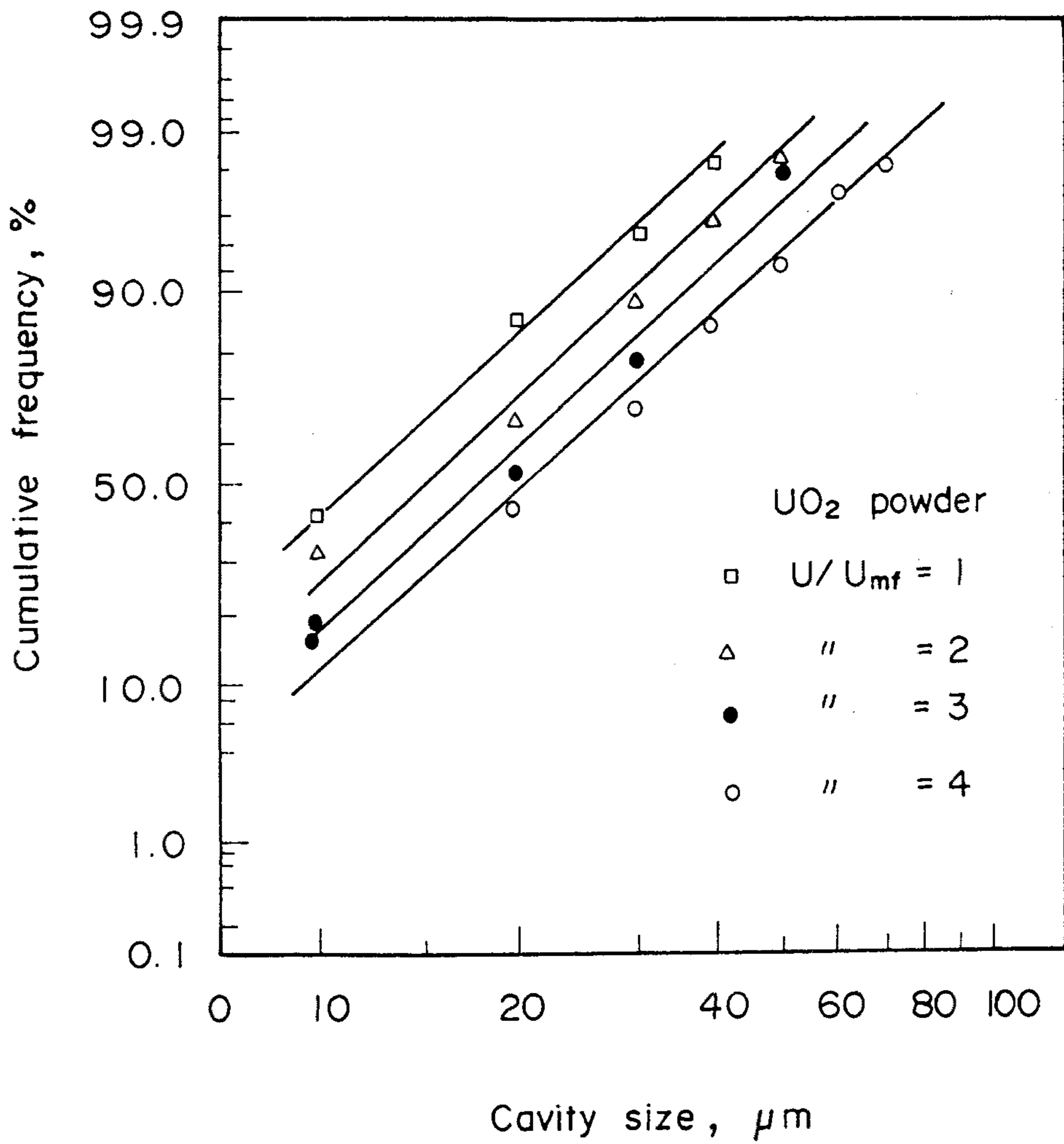


Fig. A5.20 Microcavity Size Distribution of UO₂ Powder

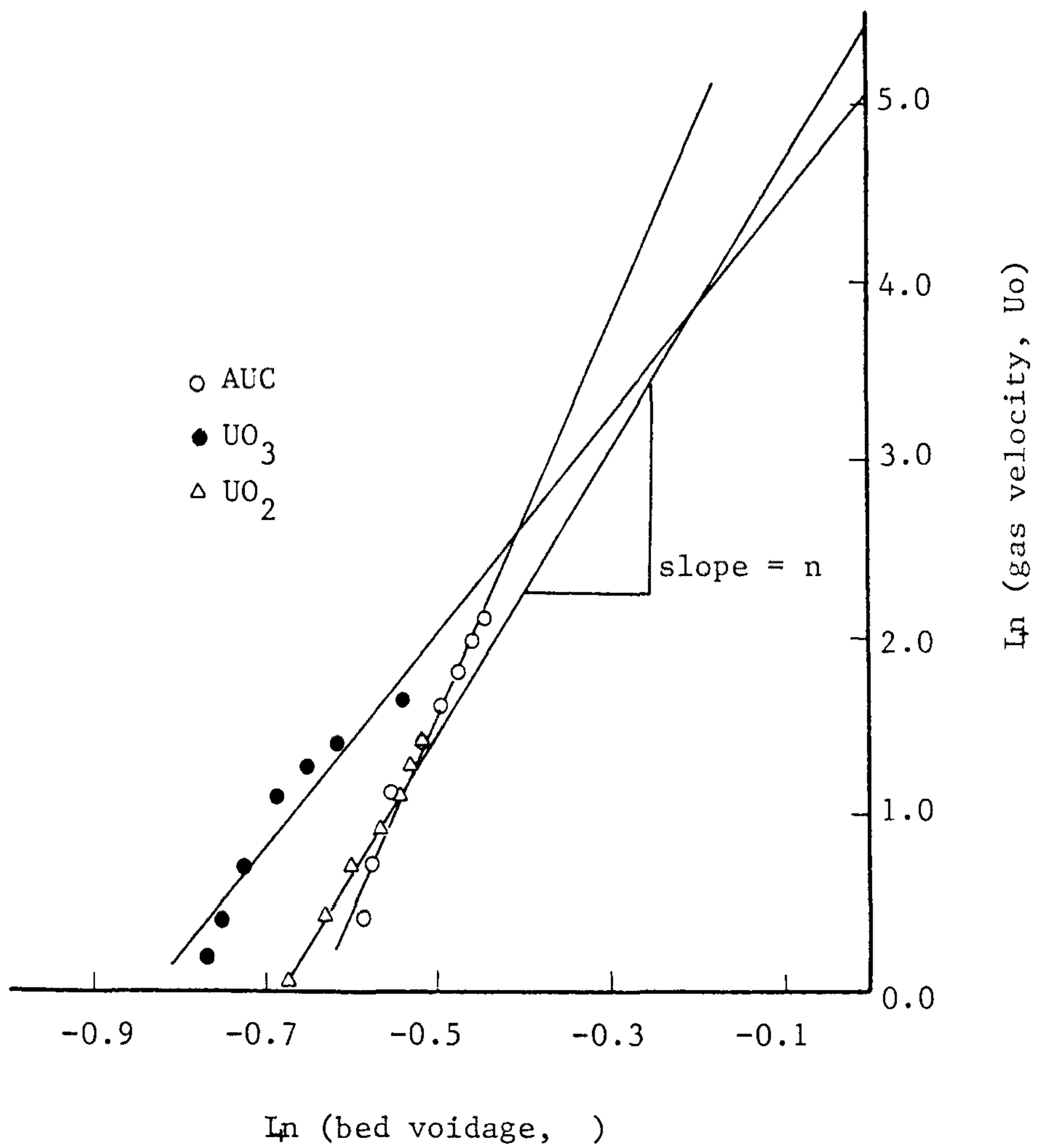


Fig. A5.21 Logarithmic Plot of Bed Voidage against Gas Velocity in the Bubbleless Expansion Region

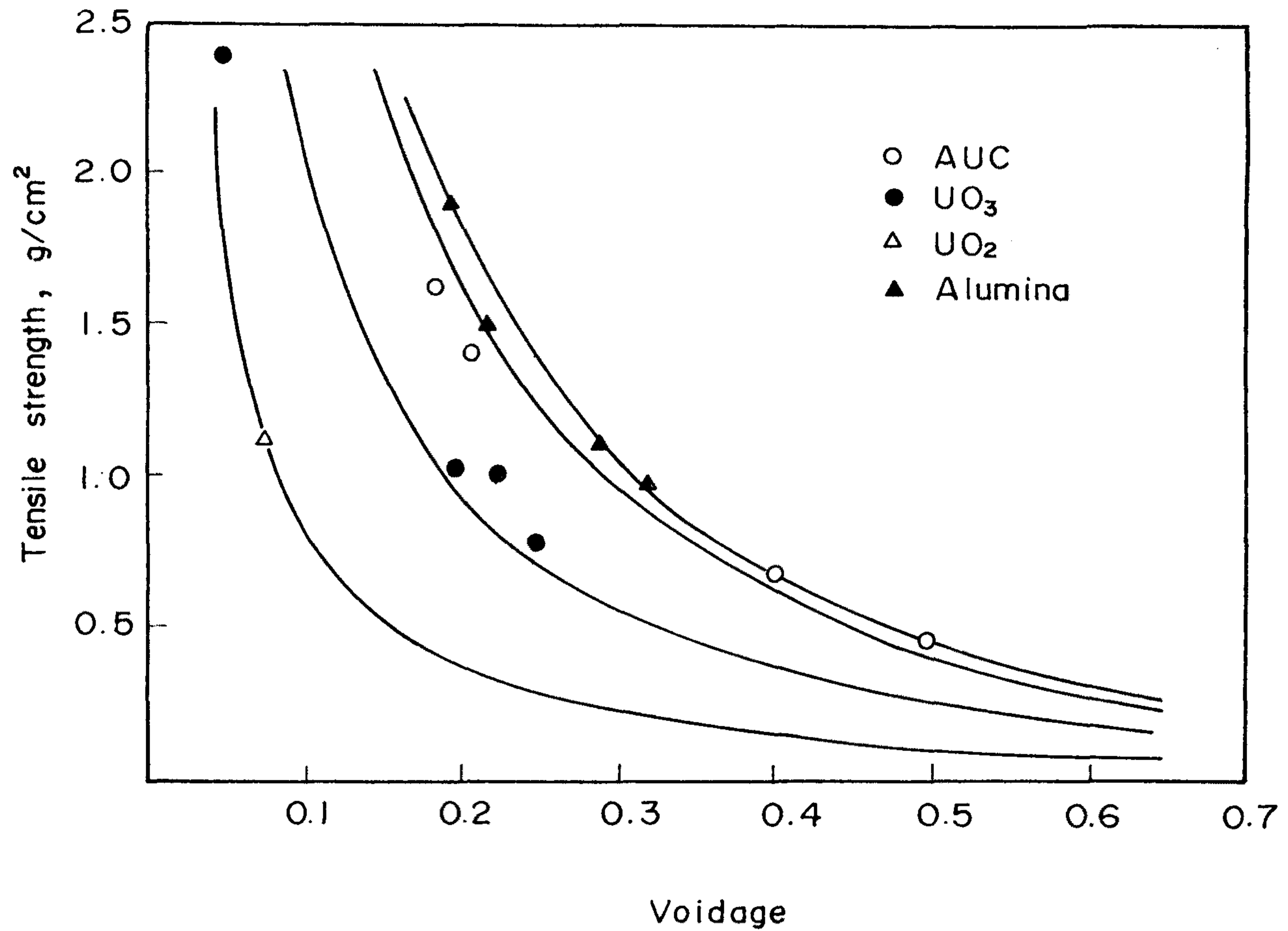


Fig. A5.22 Variation of Tensile Strength with Void Fraction by the Break-off Test

Table A5.3 Characteristic Fluidization Velocities and Dense Phase Properties

Item	AUC	UO ₃	UO ₂	Alumina
minimum fluidization velocity, mm/s	1.5	1.2	1.0	1.2
minimum bubbling velocity, mm/s	7.5	5	4.0	4.5
minimum freely bubbling velocity, mm/s	23	27	17	20
dense phase voidage	0.625	0.559	0.531	0.59
dense phase gas velocity, mm/s	6.4	2.9	2.7	3.9

Fi : 입자간 인력

- 유동성 지수 (Table A5.4)
0.02~0.1 로 매우 좋은 유동 특성
(0.001 이하 유동 불능, = 1 이면 group B)

3.3. 유동 특성 분류

- Geldart diagram (Fig. A5.23)
- 분체 특성. 유동 특성 기준치로 부터 분류 (Table A5.5)
- 종합적으로 AUC, UO_3 , UO_2 는 group A 분말 이라고 볼 수 있음

4. 연속공정 기초자료

4.1. flow pattern

- RTD 실험 결과 Back mixing stage 1.1~1.3 으로 거의 완전혼합에 가깝다 (Fig. A5.24).
- 품질의 균질화와 conversion 을 높이기 위해 다단식 유동층, spiral, screen packing 유동층 검토 필요

4.2. computer simulation

- continuous AUC calciner
 - 온도에 따른 평균 전환율의 변화 (Fig. A5,.25)

Table A5.4 Comparison of Particle Gravity Force, Interparticle Force and Drag Force

Item	AUC	UO ₃	UO ₂	Al ₂ O ₃
particle gravity force (F _g), N	6.90 x 10 ⁻¹⁰	2.40 x 10 ⁻¹⁰	4.06 x 10 ⁻¹⁰	1.45 X 10 ⁻⁹
interparticle force (F _i), N	3.64 x 10 ⁻⁸	1.75 x 10 ⁻⁹	5.99 x 10 ⁻⁹	1.28 x 10 ⁻⁷
drag force (F _d) , N	6.13 x 10 ⁻¹¹	2.50 x 10 ⁻¹¹	2.47 x 10 ⁻¹¹	5.85 x 10 ⁻¹¹
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

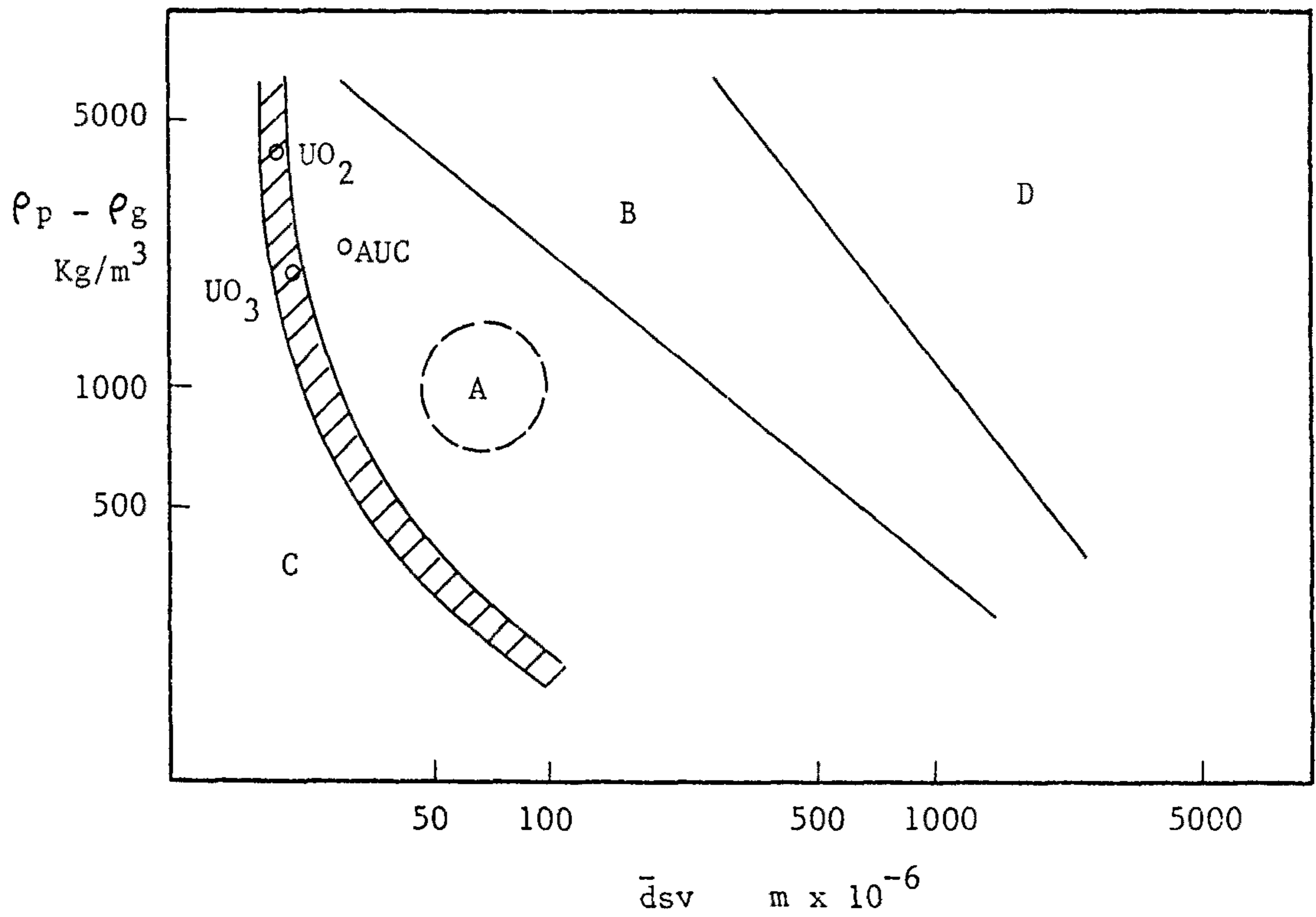


Fig. A5.23 Powder Classification Diagram for Fluidization by Air (Ambient Conditions)

Table A5.5 Fluidization Characteristics of Used Powders

	Criteria	UO ₂	AUC	Alumina	UO ₃
visual observation	absence of cracks/channels	smooth	smooth	smooth	smooth
$\Delta P_b / (W/A)$	1	0.99	0.95	0.98	0.97
ΔP	stability / reproducibility	stable	stable	stable	stable
U_{mf}	clear	clear	clear	clear	clear
U_{mb} / U_{mf}	>1	4.0	5.0	3.8	4.2
bed expansion	presence of bed contraction	yes	yes	yes	yes
Hausner ratio	group A < 1.25 group C > 1.4	1.29	1.45	1.28	1.33
$n / 4.65$	group A < 1.6 group C > 2.6	1.76	2.62	1.98	1.30
U_t' / U_t	group A < 6.1 group C > 240	3.9	13.0	5.0	3.3

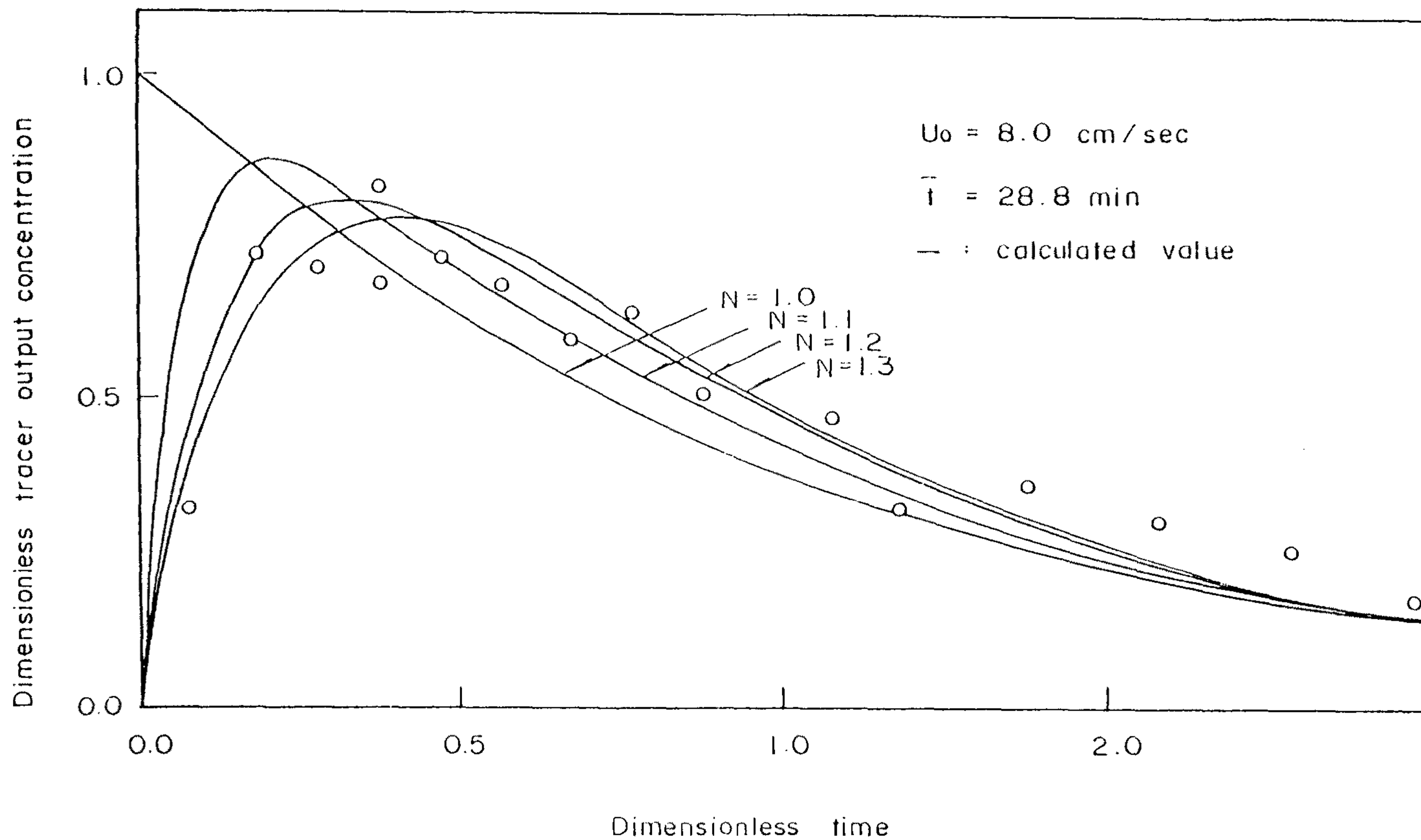


Fig. A5.24 Residence Time Distribution of Solid Particles in a Continuous Fluidized Bed Reactor

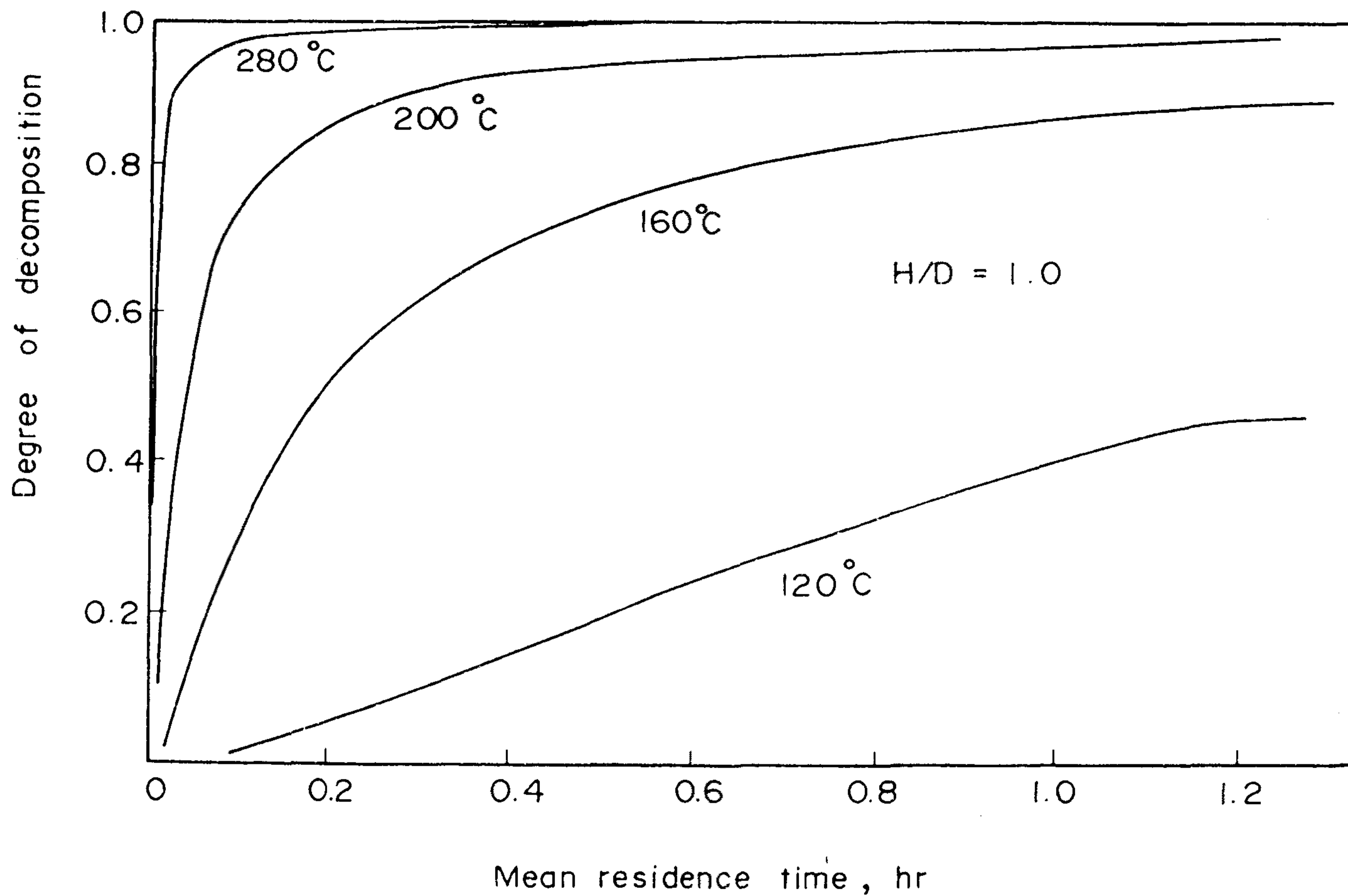


Fig. A5.25 Degree of Decomposition vs. Mean Residence Time according to the Reaction Temperature

- 많은 gas 발생량으로 인한 운전 가능 영역 존재 (Fig. A5.26)
즉 최저 유동 상태 유지하고 입자 종말 속도 이하에서 운전하는
것이 요구
- $UO_3 \rightarrow U_3O_8 \rightarrow UO_2$ 반응
 - 550 °C, 수소농도 20% 에서 반응물 분포 상황 (Fig. A5.27)
 - 온도가 UO_2 conversion 에 미치는 영향 (Fig. A5.28)
 - 수소 농도가 UO_2 conversion 에 미치는 영향 (Fig. A5.29)

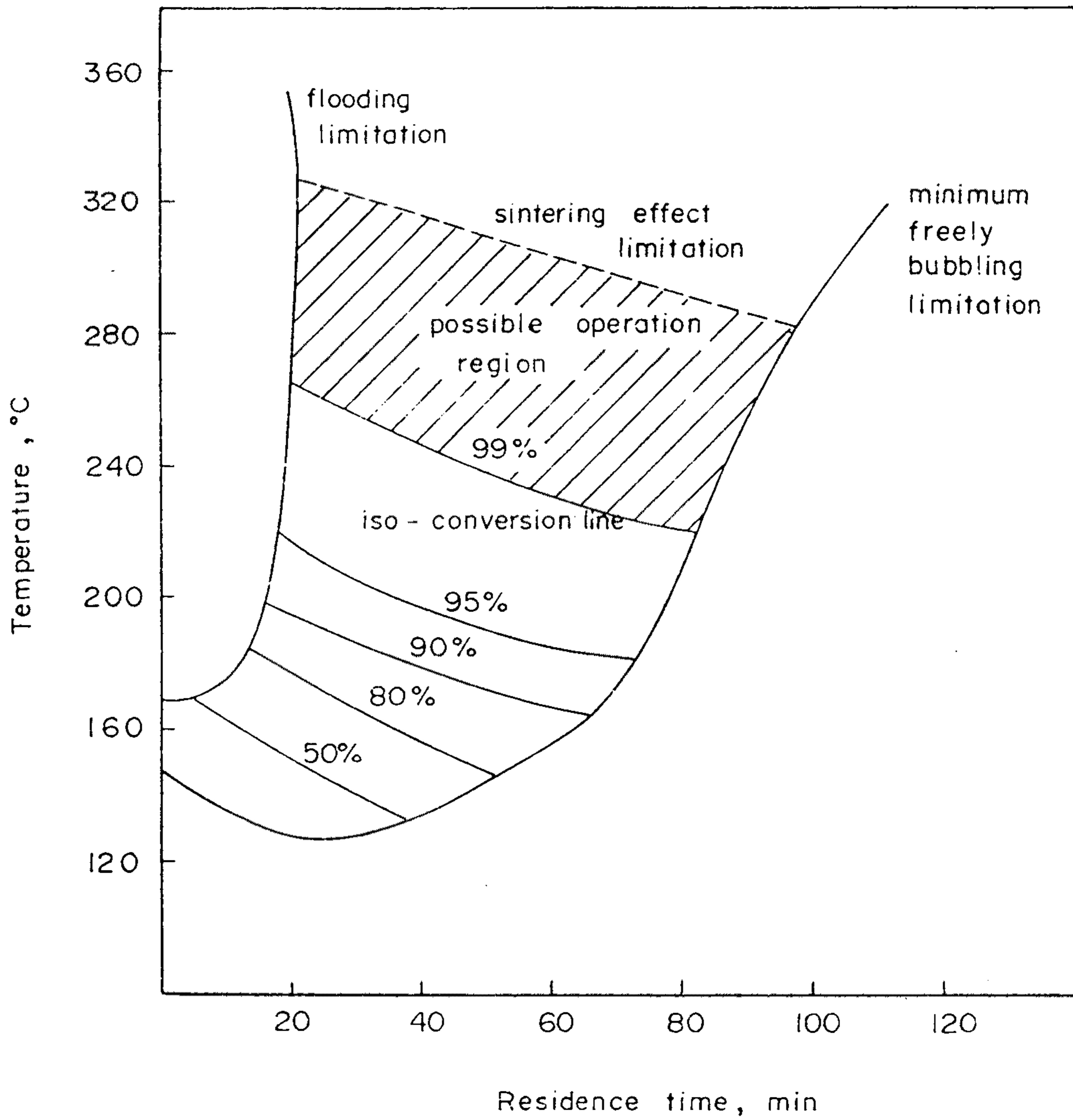


Fig. A5.26 Typical Example of Possible Operation Region in a Continuous Calciner at Aspect Ratio =1

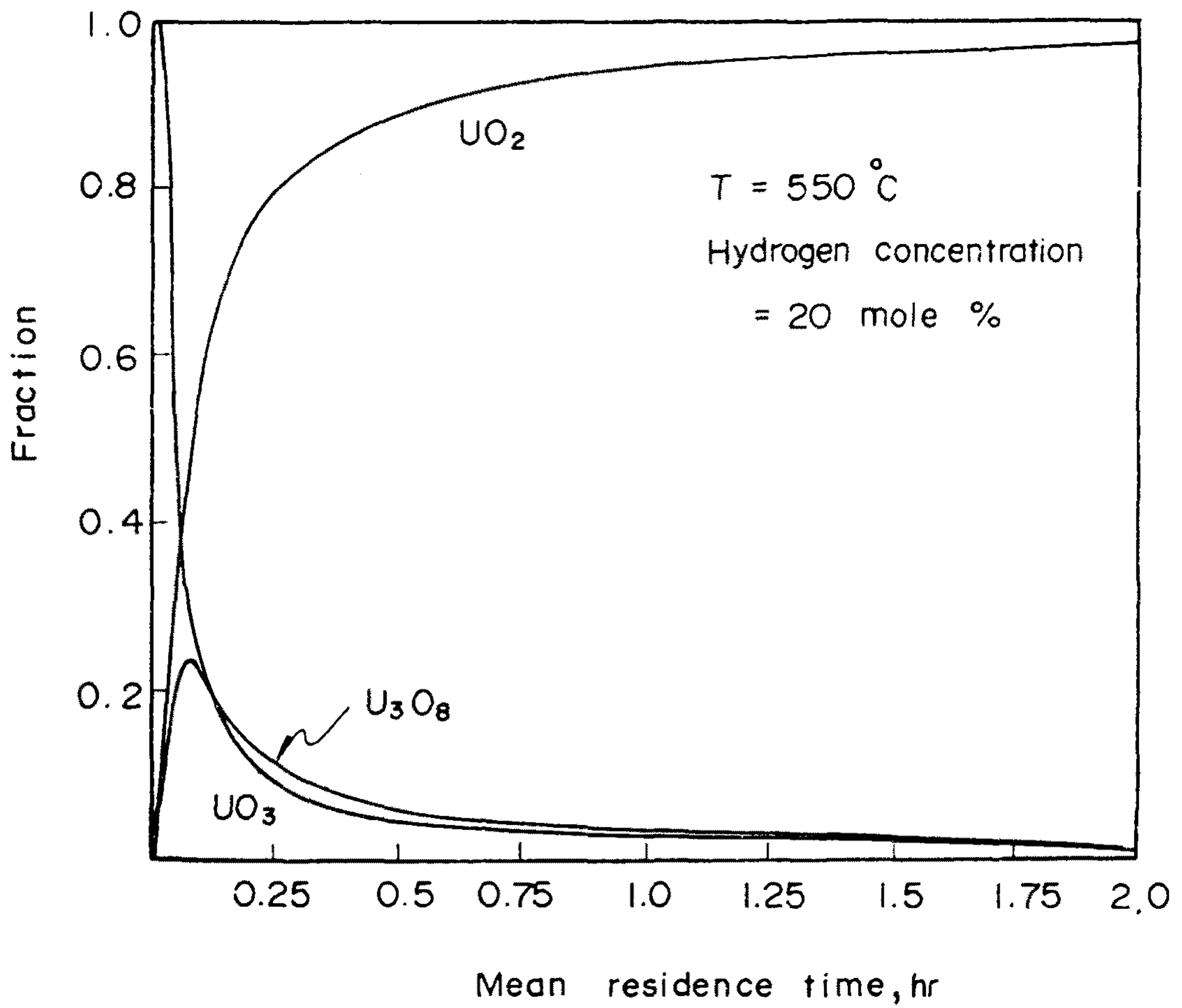


Fig. A5.27 Effect of Residence Time on Each Component Fraction in a Mixed Type Reactor

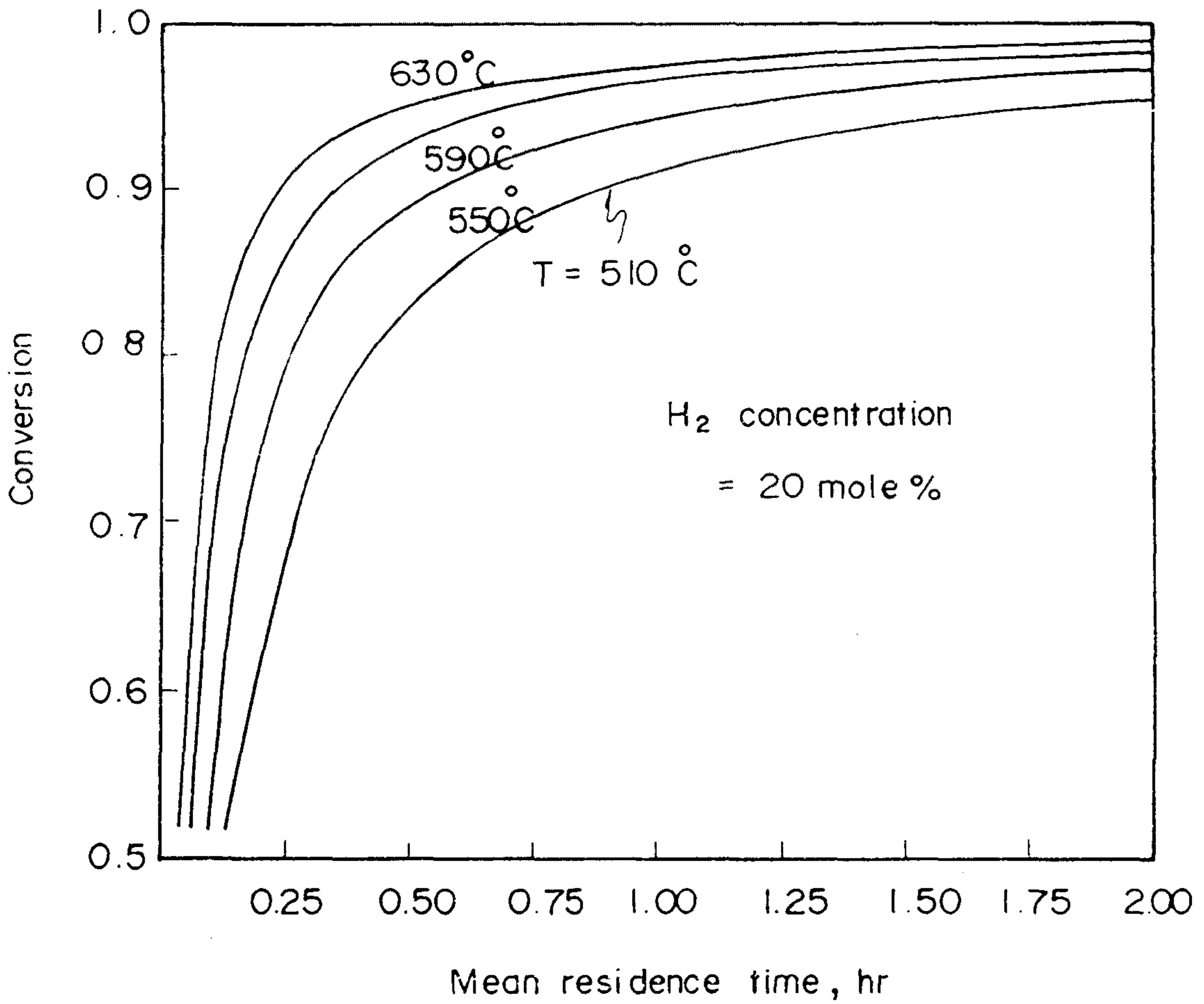


Fig. A5.28 Mean Conversion vs. Mean Residence Time according to the Reaction Temperature in Amixed Type Reactor

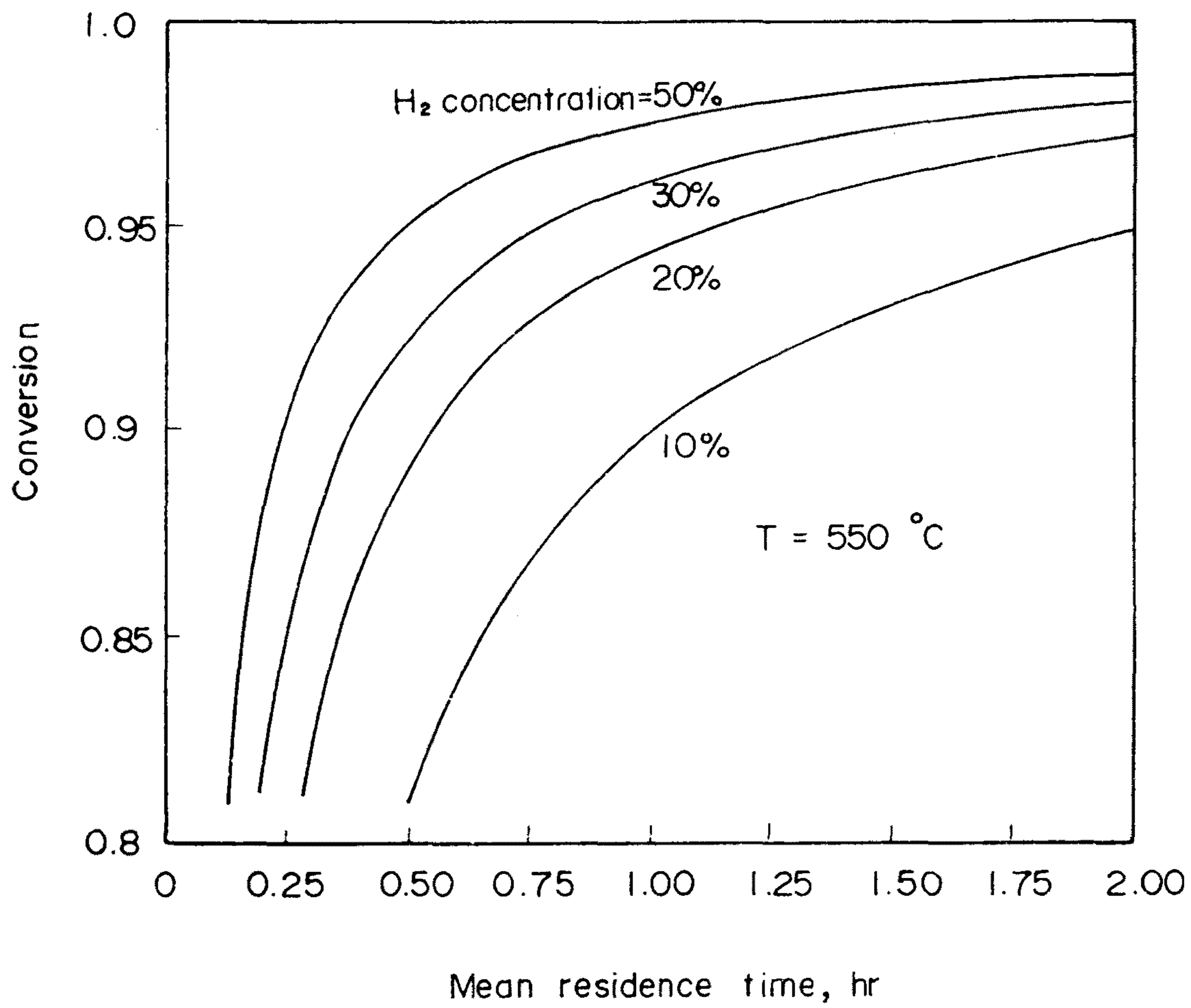


Fig. A5.29 Average Conversion vs. Mean Residence Time according to Hydrogen Concentration in a Mixed Type Reactor

부록 제6절 우라늄 및 유가물질 회수

목 차

1. 개요.....	469
2. 변환/재변환 공정에서 배출되는 우라늄의 회수.....	469
3. 재변환 폐액으로 부터 불소 회수 공정 개발.....	478
4. 메탄올 처리 기술 개발	483
가. 폐메탄올 연소	483
나. 증류에 의한 메탄올 회수.....	489

표 목 차

Table A6.1	Effects of Temperature on the ADU Precipitation.....	471
Table A6.2	Preparation Conditions of $UO_4 \cdot 2NH_4F$	471
Table A6.3	Chemical Composition of Waste Methanol.....	487

그 림 목 차

Fig. A6.1	Schematic Flow Diagram of Filtrate Treatment Process.....	470
Fig. A6.2	Particle Size distribution of $UO_4 \cdot 2NH_4F$ According to Temperature Change	473
Fig. A6.3	SEM Photograph of $UO_4 \cdot 2NH_4F$ Powder (Sample a).....	474
Fig. A6.4	SEM Photograph of $UO_4 \cdot 2NH_4F$ Powder (Sample b).....	475
Fig. A6.5	SEM Photograph of $UO_4 \cdot 2NH_4F$ Powder (Sample c).....	476
Fig. A6.6	SEM Photograph of $UO_4 \cdot 2NH_4F$ Powder (Sample d).....	477
Fig. A6.7	Schematic Flow Diagram of Fluorine Recovery Process.....	480
Fig. A6.8	Effect of Na to F Mole Ratio on the F-concentration of the Treated Solution	481
Fig. A6.9	SEM Photographs of NaF powder Produced According to NaOH Feeding Rate.....	482
Fig. A6.10	Effect of HNO_3 Addition on Concentration of Fluorine in CaF_2 Solution.....	484
Fig. A6.11	Photograph of MeOH-buring System.....	486

제 6 절 우라늄 및 유기물질 회수

1. 개 요

변환 및 재변환 공정에서 UO_2 분말 제조시 발생하는 폐액중에는 다량의 불소 화합물과 우라늄 및 메탄올이 포함되어 있다. 우라늄의 경우 침전여액 중에 1000 ppm 이상 함유되어 있고 특히 재변환 공정에서 배출되는 불소의 경우 약 170 g/ℓ가 함유되어 있으며 메탄올의 경우 사용후 폐기되는 양은 하루 1000 ℓ가 소요됨으로 해서 공정의 경제성은 말할것도 없고 환경보호에 대단히 중요한 과제이다.

2. 변환/재변환 공정에서 배출되는 우라늄의 회수도는 그림 A6.1 과 같다.

그림에서 보는바와 같이 변환 및 재변환 AUC 침전여액중에 녹아 있는 우라늄은 CO_3 과의 혼합물 상태로 존재하기 때문에 용해도가 대단히 높으며 CO_3 를 제거함으로써 변환 AUC 침전 여액중의 우라늄은 ADU 형태의 침전물로 직접 회수 가능하며 재변환 AUC 침전 여액의 경우 CO_3 제거후에도 F^- 의 존재로 H_2O_2 를 첨가함으로써 $UO_4 \cdot 2NH_4F$ 형태의 침전물로 회수가 가능하다. 직접 ADU 침전으로 회수가 가능한 변환 공정의 경우 CO_3 를 제거 시키는 온도에 따라 ADU 침전후 여액중의 잔존 우라늄량의 차이가 크며 (표 A6.1) 실험결과 95 °C 이상 폐액을 가열했을때 침전후 여액중의 우라늄 농도를 최소화 시킬 수 있다. 그러나 표에서 보여 주듯이 이 침전 회수 후 여액중의 최소 우라늄 농도를 지닐때 침전물의 평균 입자 크기가 미세하여 여과에 어려움이 따르며 이를 용이하게 분리하기 위해 응집제를 사용함으로써 쉽게 미세 침전물

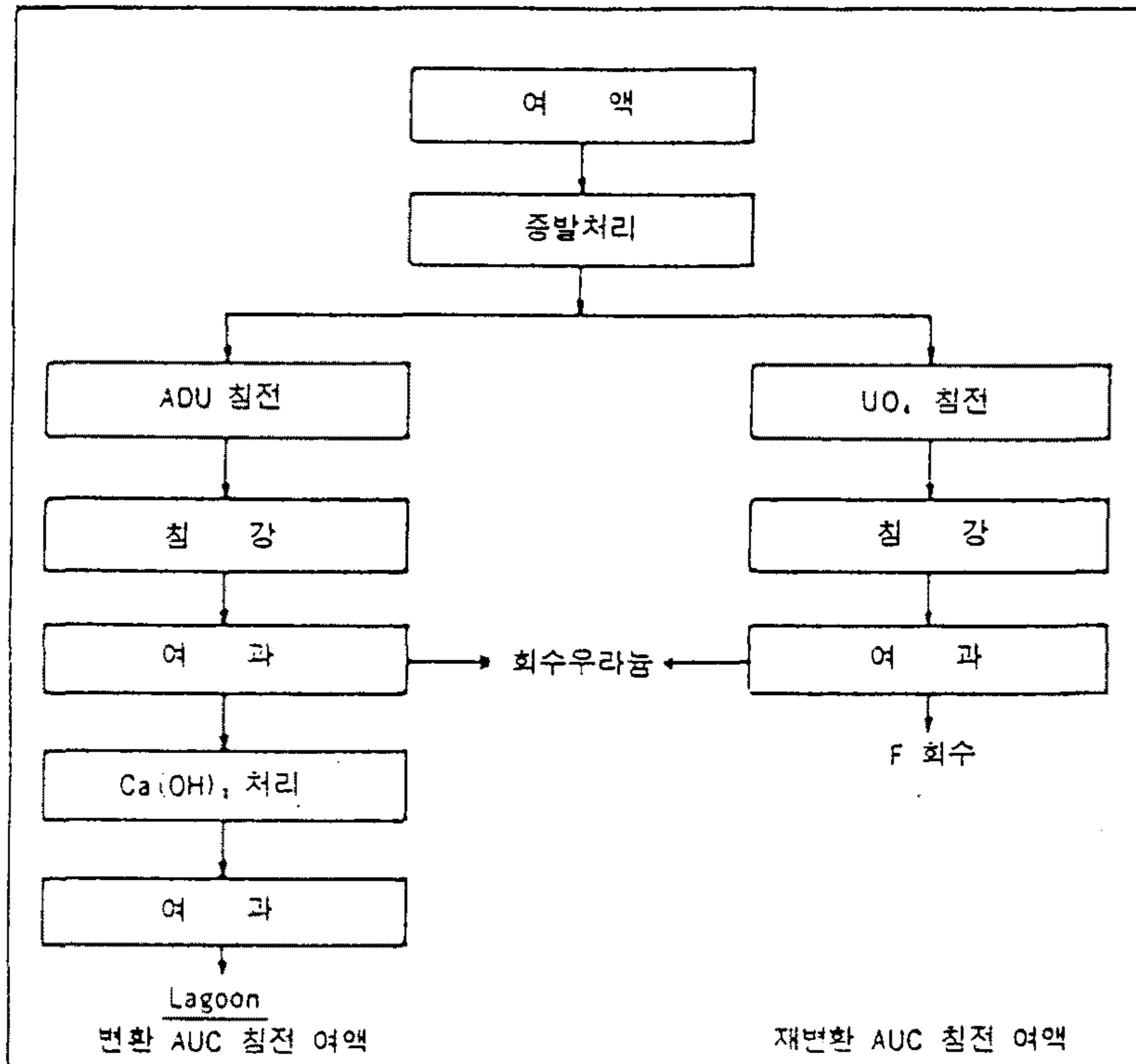


Fig. A6.1 Schematic Flow Diagram of Filtrate Treatment Process

Table A6.1 Effects of the Temperature of the Waste Solution on ADU Precipitation

온도 °C	핵유도시간 min	최종부피/ 초기부피	U농도 (ppm)	입자크기	pH
90이상	0	0.70	5.0	3.0	7.8
90	30	0.63	5.4	5.9	7.0
85	60	0.63	128.2	8.7	7.0
80	110	0.63	137.6	13.8	7.2

Table A6.2 Preparation Condition of $UO_2 \cdot 2NH_4F$

Sample	pH	Temp(°C)	U농도(ppm)
a	9	25	100
b	9	25	1000
c	9	60	100
d	9	60	1000

을 분리할 수 있다. 여기에 사용된 응집제는 non-ionic type 으로서, 사용된 응집제량은 폐액 1 l 에 약 0.02 g 정도 주입되었을 시 ADU 침전물중 여액속에 잔존하는 우라늄량을 최소화 시킬 수 있다. 그러므로 응집제 사용후 여과된 여액중의 우라늄 농도는 2 ppm 정도이며 여기에 다시 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 와 반응시켜 최종 여액중의 우라늄 농도를 0.08 ppm 정도로 낮출 수 있다.

그러므로 변환 AUC 공정으로 부터 발생하는 폐액속의 잔존 우라늄은 거의 회수가 가능하며 최종 폐액의 구성물은 NH_4NO_3 용액이기 때문에 비료로서 사용 가능하다. 그리고 재변환 AUC 공정중 발생하는 폐액중의 우라늄은 $\text{UO}_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{F}$ 로 회수할 시 침전 후 여액중의 최종 우라늄 농도를 3 ppm 정도 유지시킬 수 있으나 앞서 지적 했듯이 침전물의 입자 크기가 미세하기 때문에 침전물과 여액을 용이하게 분리하기 위하여 응집제의 사용이 불가피 하며, 여기에 사용된 응집제도 역시 non-ionic type 이 효과적인 것으로 나타났다. 그러나 재변환 여액의 경우 우라늄을 회수할 시 반응온도와 여액중의 우라늄 농도에 따라 입도크기가 달라진다. 그림 A6.2 를 보면 반응온도가 증가할 수록 C.V (Coefficient of Variation) 는 큰 변화가 없지만 평균 입도 크기는 12 μm 에서 18 μm 까지 1.5 배 증가하고 있다. 이는 반응온도가 높을 수록 결정 성장 속도가 지배적이기 때문에 입도 크기가 증가한 것으로 판단된다. 그림 A6.3, A6.4, A6.5, A6.6 은 초기 우라늄 농도 및 반응온도에 따른 $\text{UO}_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{F}$ 의 SEM 사진이며 제조 조건은 표 A6.2 와 같다.

초기 우라늄 농도가 100 ppm 일 경우 온도가 높을 수록 입도가 크게 보인다. 그러나 사진에서와 같이 반응온도에 관계없이 초기 우라늄 농도가 높을 수록 시료 b 의 경우 응집된 부분이 보이긴 하나 비교적 균일하며 입도크기도 크다. 통상 회분식 결정화조에서 초기농도가 높을 경우 입도 분포가 균

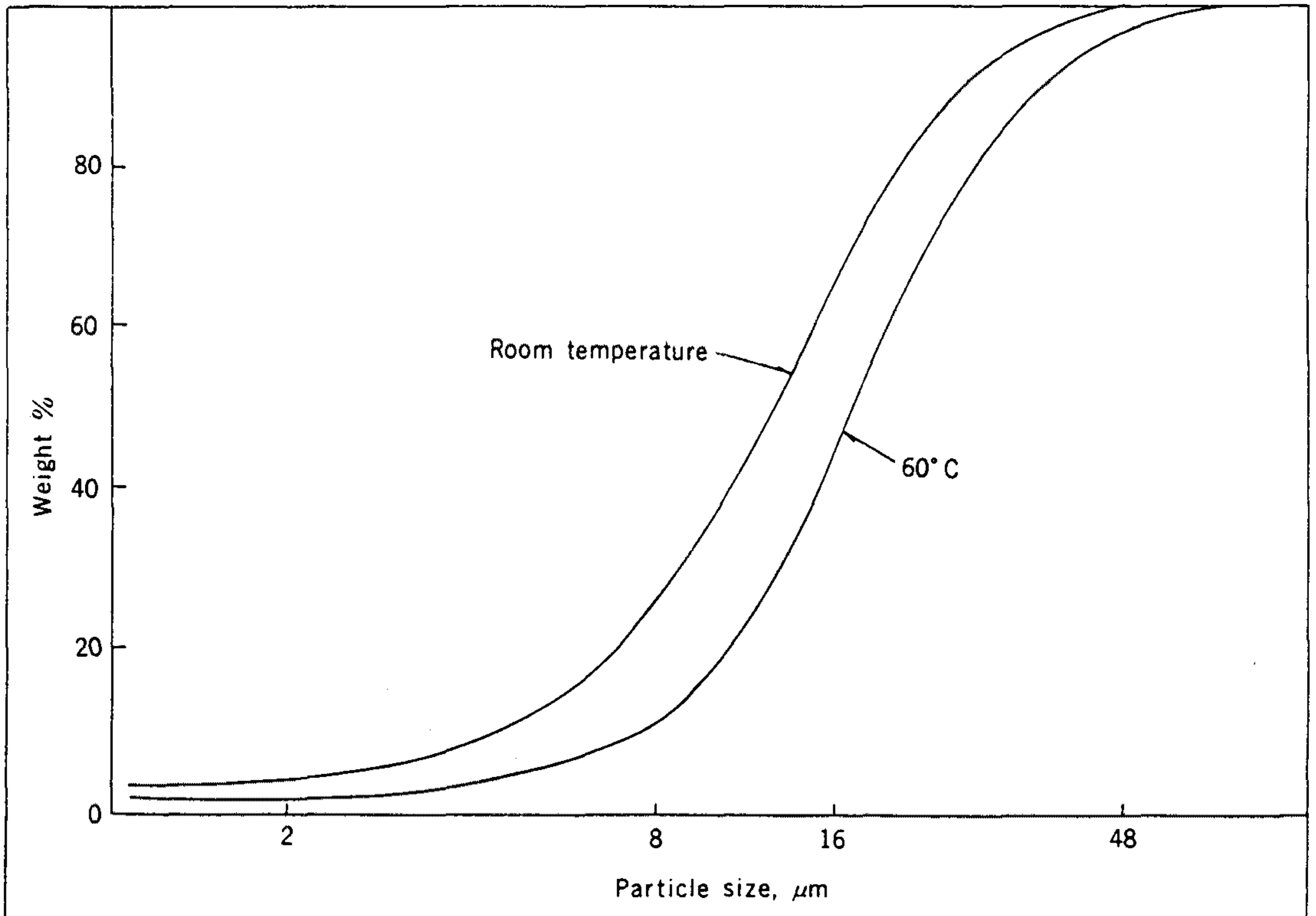


Fig. A6.2 Particle Size distribution of $UO_4 \cdot 2NH_4F$ According to Temperature Change



Fig. A6.3 SEM Photograph of $\text{UO}_2 \cdot 2\text{NH}_4\text{F}$ Powder (Sample a)

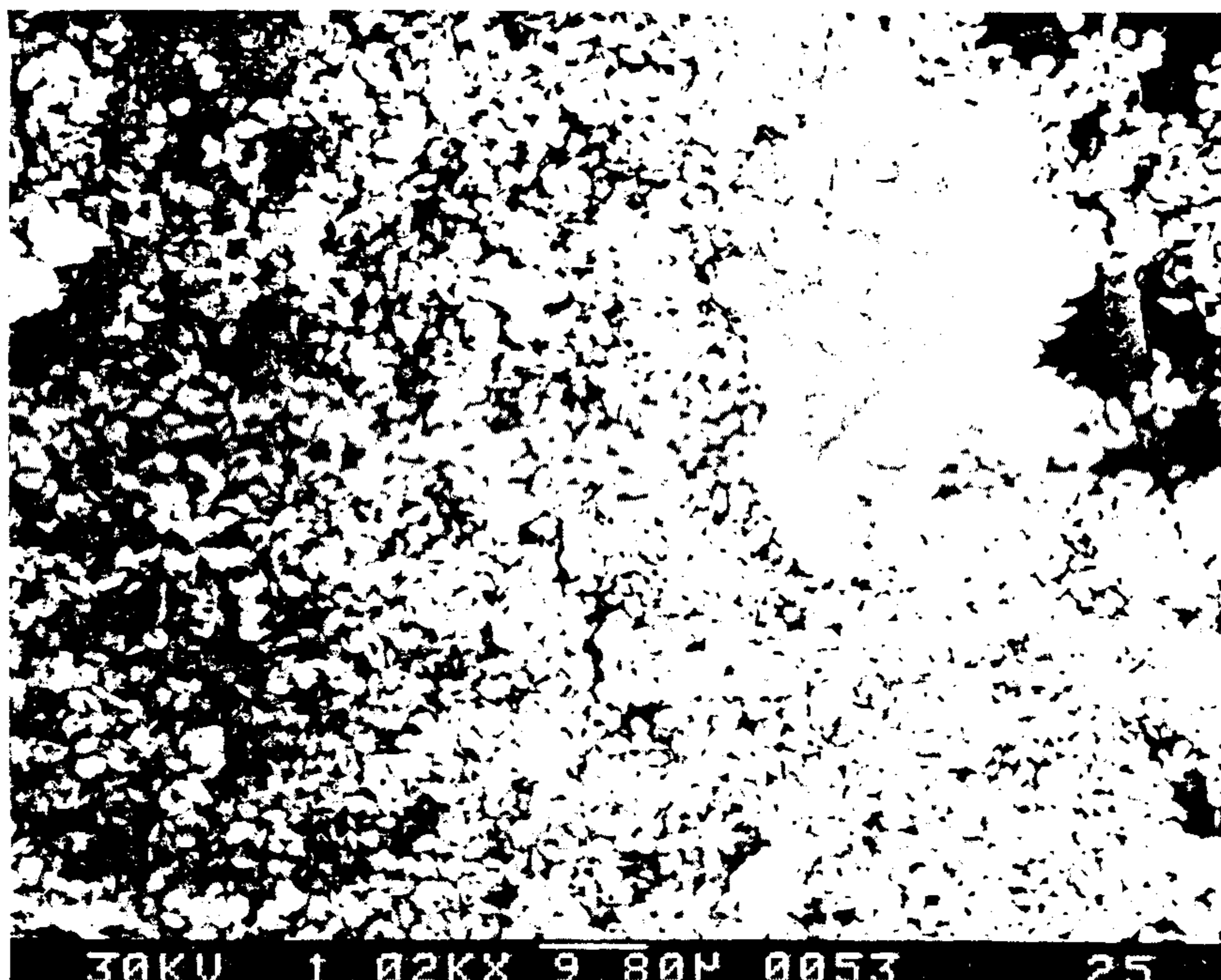


Fig. A6.4 SEM Photograph of $\text{UO}_2 \cdot 2\text{NH}_4\text{F}$ Powder (Sample b)



Fig. A6.5 SEM Photograph of UO₂.2NH₄F Powder (Sample c)

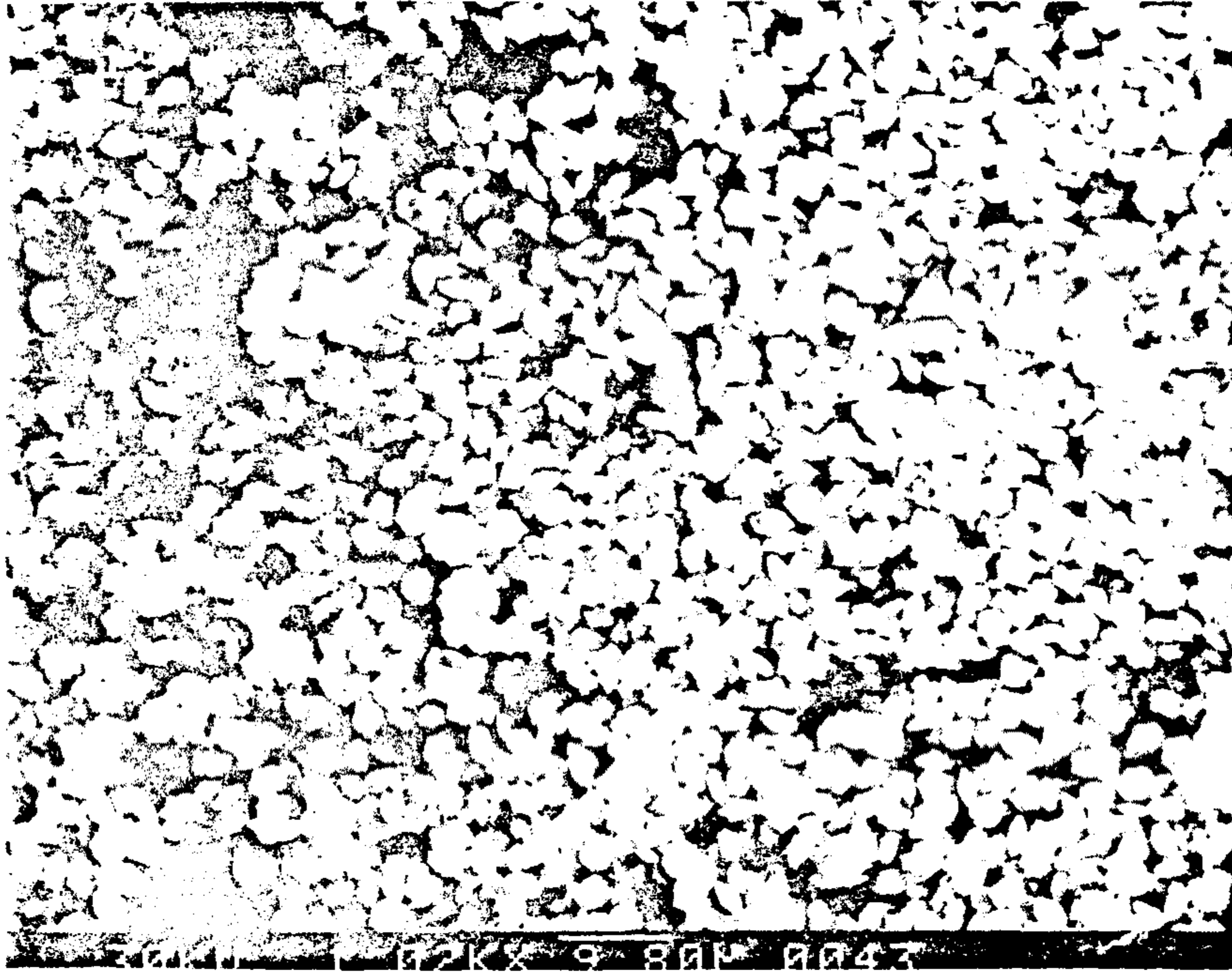


Fig. A6.6 SEM Photograph of $\text{UO}_2 \cdot 2\text{NH}_4\text{F}$ Powder (Sample d)

일하게 제조되는 현상은 $UO_4 \cdot 2NH_4F$ 침전과 동일한 현상이나 평균 입도크기는 비교적 작게 제조되는 현상이 일반적으로 알려져 있다. 그러나 현재 결과로 보아 과포화도가 100을 넘은 경우 결정 성장 이론이 polynuclear growth mechanism 등과 같은 결정 성장 이론에 적용되며 이때 성장속도는 과포화의 제곱에 비례하므로 평균 입자크기가 증가한 것으로 판단된다.

이상과 같은 결과로 부터 반응온도가 높고 초기 우라늄 농도가 높을 수록 입도가 커지며 여과시 대단히 효율적인 것으로 판단됨.

3. 재변환 여액으로 부터 불소 회수공정 개발

경수로용 핵연료 분말제조시 발생하는 침전여액중에는 일정량의 우라늄, 불소, 암모니아, 탄산가스 등의 화합물이 용해되어 있다. 이들의 화학조성으로서 우라늄 : 1g-w/o, NH_4F : 170 g/l, $(NH_4)_2CO_3$: 140 g/l 로 되어있다. 이중에 다시 회수되어야 하는 물질은 우라늄과 불소인데 이 물질들은 재활용 가치 뿐만 아니라 방류되었을 시 환경오염에 미치는 영향이 크기 때문이다. 그러나 우라늄 회수에 관해서는 앞서 언급 되었다.

일반적으로 침전법을 이용하여 폐액중에 유기물질을 회수할 때 크게 두 가지 관점이 공정개발의 주요과제가 된다. 첫째는 용해도가 낮은 Salt 로 회수하기 위해 적절한 화합물 선정, 둘째로 여과가 용이하도록 회수될 물질이 입도크기 제어로 구분할 수 있다. 그러므로 공정이 간단하고 높은 회수 효율을 얻기 위해서는 위 두 가지 조건이 만족되어야 한다.

이제까지 구미 여러나라에서 재변환 여액으로 부터 불소를 회수할 때 사용되는 물질로서 주로 lime ($Ca(OH)_2$) 을 사용하고 있다. 이것을 CaF_2 로 제

조되었을 때 용해도가 가장 낮은 것으로 알려져 있다. 그러나 사용되는 Ca(OH)₂ 입자의 입도크기가 1 μm 정도로 매우 미세하며 특히 재변환 여액중에 함유된 불소농도가 92 g-F/1 로서 전부 CaF₂ 로 회수할 시 용액중의 CaF₂ 의 slurry 밀도증가로 인해 입자끼리의 충돌에 의한 마모 등 입자 크기 제어가 거의 불가능한 dense 한 콜로이드상이 되기 때문에 여과공정은 대단히 어려워진다.

이러한 문제로 인해 독일 RBU 에서는 재변환 여액중에 함유된 불소를 전혀 처리하지 않고 NH₄F 용액상태로 판매하고 있으며 같은 AUC 공정을 도입한 스웨덴의 Asea-Atom 의 경우 입도크기가 100~200 μm 정도의 비교적 Coarse 한 CaCO₃ 를 이용한 고정층 반응기에서 불소를 90%정도 CaF₂ 로 회수한 다음 최종 불소회수는 Ca(OH)₂ 로 처리하고 있는 등 불소 회수를 위한 공정 개선이 이루어지고 있다. 그러나 CaCO₃ 의 Bulk density 가 1.2 g/cc 정도이기 때문에 고정층 반응기를 사용할 때 물질의 장입 및 제거를 위한 부대 장비 및 고정층 반응기 용적이 방대해지는 등 불소 회수를 위한 공정 개선에 큰 도움을 주지 못하고 있다.

그러나 본 연구는 회수효율이 높고 비교적 용해도도 큰 NaF 로 회수한 다음 잔여불소는 lime 으로 회수 하였다. 불소 회수를 위한 개략적인 공정도는 그림 A6.7 과 같다. 우라늄을 UO₂.2NH₄F 로 회수하고 한 후 잔존 여액중에 남아 있는 불소를 회수할 때 불소와 NaOH 의 반응 최적물비는 1:1.2 이었으며 NaF 의 용해도는 15 g-F/1 로서 86 의 회수 효율을 보였다 (그림 A 6.8).

그림 A6.9 는 NaOH 주입속도에 따른 NaF 의 입도 크기를 보여주고 있다. 주입속도가 빠를 경우 평균 1 μm 의 입도 크기를 보이지만 주입속도가 느릴

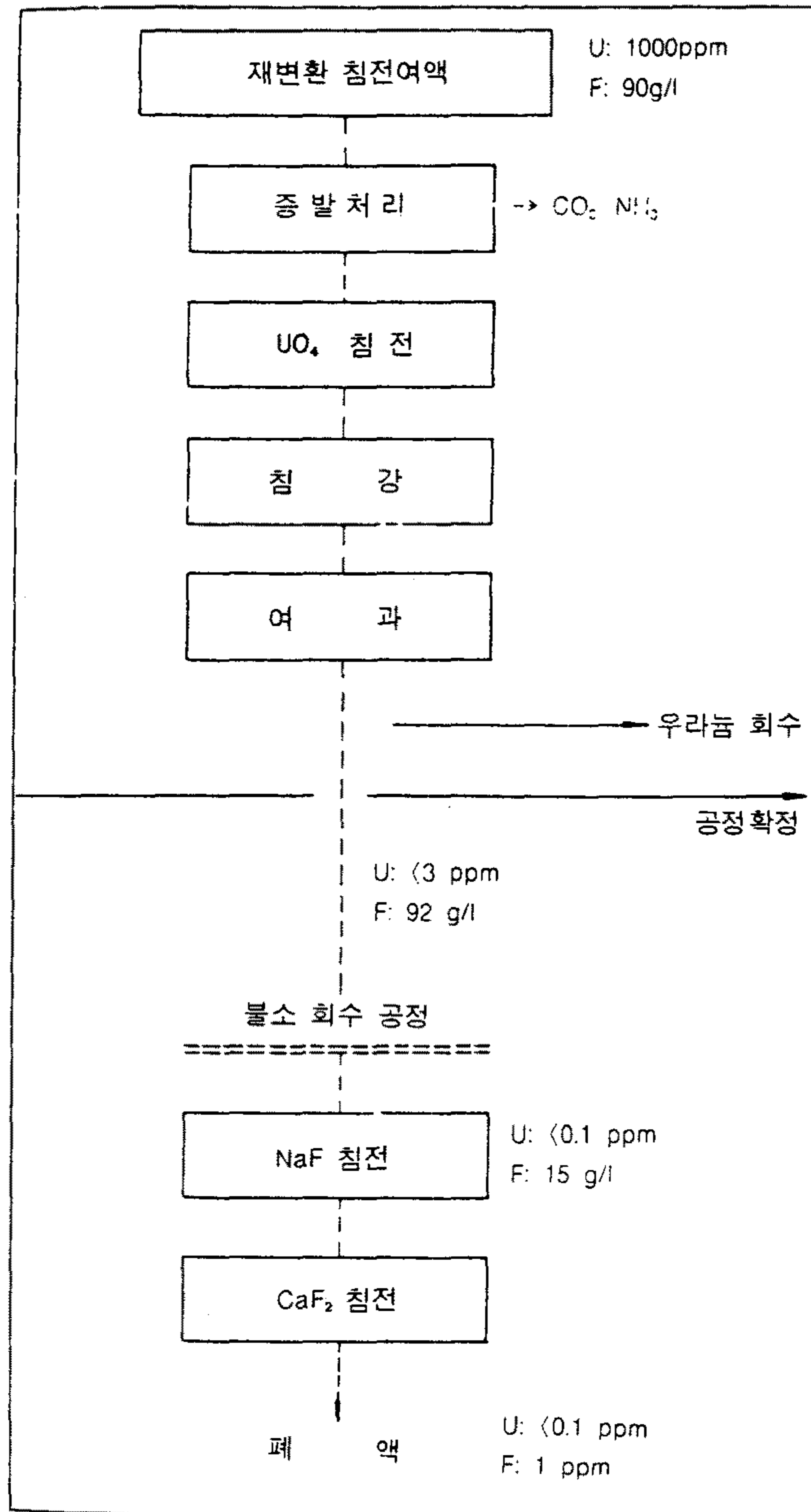


Fig. A6.7 Schematic Flow Diagram of Fluorine Recovery Process

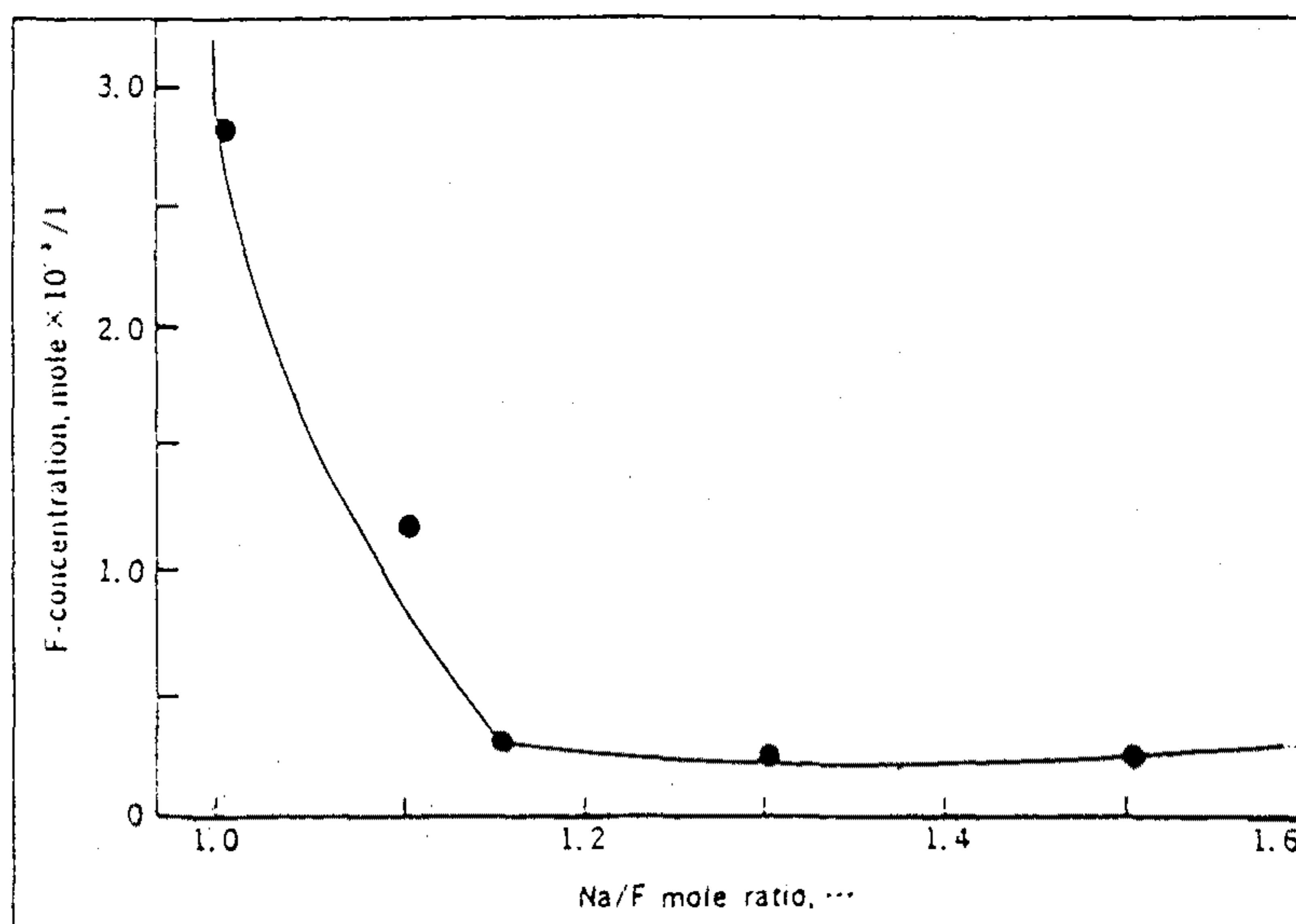
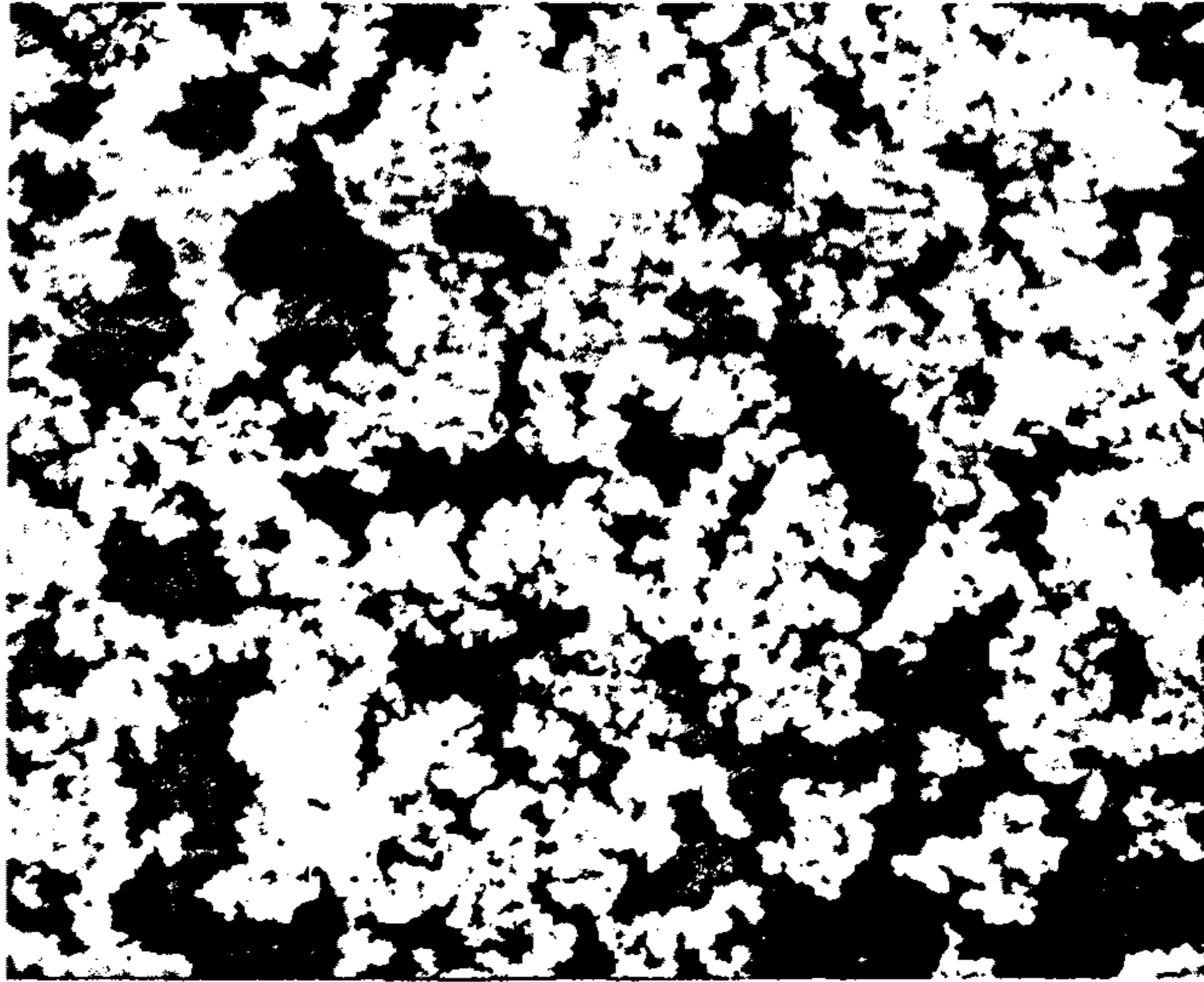


Fig. A6.8 Effect of Na to F Mole Ratio on the F-concentration of the Treated Solution



(high supersaturation)



(low supersaturation)

Fig. A6.9 SEM Photographs of NaF powder Produced According to NaOH Feeding Rate

경우 평균입도 크기가 100 μm 이상으로 성장함을 알 수 있다. 이것은 주입 속도에 따른 용액내 과포화도를 나타내는 것으로 주입속도가 빠를 수록 과포화도가 증가하는 것으로 해석될 수 있다.

본 연구에서 NaF 입도를 약 100 μm 로 유지시킬 경우 주입속도는 3시간 정도이다. 그러므로 NaF 형태로 1차 불소를 회수할 경우 86 % 회수효율에 여과성이 대단히 용이한 비교적 큰 입도를 제조할 수 있기 때문에 여과장치는 단순한 진공 system 으로도 용이한 것으로 판단된다. NaF 로 불소를 회수하고 난 다음 용액중에 남아있는 불소는 NaF 상태로 있기 때문에 lime 으로 최종처리시 최종 회수효율을 높이기 위해 질산 첨가 실험이 병행되었다. 사용된 질산량은 용액 100 ml 를 사용 하였다.

실험 결과는 그림 A6.10 과 같다. 회수효율은 반응온도의 영향 보다는 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 2 ppm 정도를 유지시킬 수 있기 때문에 상온 조업이 타당한 것으로 판단된다.

4. 메탄올 처리기술 개발

AUC 공정에서 AUC 분말 세척시 세척제로 메탄올이 사용된다. 그러므로 세척후 폐메탄올을 직접 방류시킬 수 없으며 이의 처리 및 회수 재활용은 대단히 중요하다. 본 연구를 통해 사용후 폐메탄올 처리에 관한 폐메탄올 연소 연구와 회수 재활용에 관한 연구가 수행 되었다.

가. 폐메탄올 연소

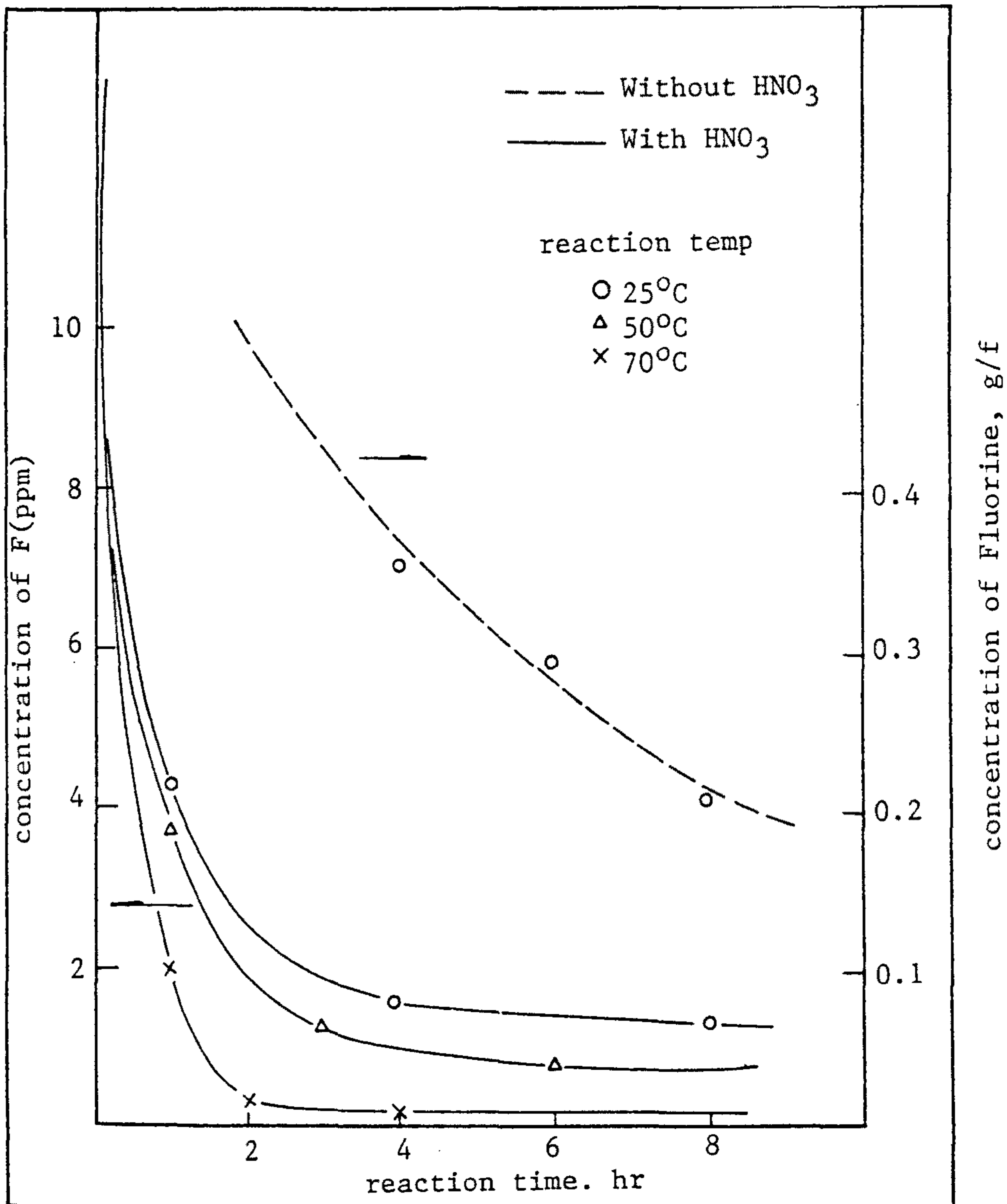


Fig. A6.10 Effect of HNO₃ Addition on Concentration of Fluorine in CaF₂ Solution

우선 폐메탄올 연소후 배기 가스의 화학조성을 알기 위해 폐메탄올의 조성이 규명되었다. 99.3 %의 순수한 메탄올로 AUC Cake 을 세척할 시 AUC Cake 속에 남아 있는 Filtrate 와 혼합하여 표 A6.3 에서 보는것 같은 화학조성을 갖게 된다.

이것이 전부 연소되면 연소가스에서 우라늄은 0.05 mg/m^3 , 질소화합물일 전부 NO_2 로 전환된다고 가정하면 335 mg/m^3 이상이다. 우라늄의 경우 NOISH (National Institute of Occupational Safety and Health), ACGIH (American Conference of Governmental Industrial Hygienists) 에 의하면 수용성 및 불용성 우라늄에 대하여 대기중의 허용 기준치가 0.2 mg/m^3 이다. 그러므로 폐메탄올 연소시 flue gas 에서 우라늄의 수치는 대기오염허용치에 훨씬 밀돌고 있으므로 방출시 큰 문제가 없다. 그러나 NO_2 의 경우 가장 높은 수치를 허용하는 미연방 기준치도 9 mg/m^3 을 초과하고 있지 않고 있는데 폐메탄올 연소시 NO_2 가 335 mg/m^3 이상으로 방출되므로 폐메탄올 연소 system 개발시 NO_2 제거 장치 개발도 병행 되어야만 할 것이다. 그러나 본 연구는 NO_2 제거 장치 개발에 앞서 폐메탄올 연소실험이 수행 되었다.

그림 A6.11 은 변환공정에서 발생하는 폐메탄올을 연소시키기 위한 연소장치이다. 시간당 3 kg 폐메탄올을 처리할 수 있는 용량으로 연소노즐 설계시 불꽃의 역화방지 및 안정도를 위한 연소자료가 설계시 반영되었다. 연소실험 결과 95 %연소효율을 나타내었다. 연소효율 증대를 위해 앞으로 연소 노즐 system 의 개선 및 최적 연소조건에 연구가 계속 필요하다. 특히 연소노즐의 연료 분사 방법에 따라 연소로내의 온도분포에 차이가 생기며 이로 인해 연소효율이 떨어지게 된다. 그러므로 연소로내

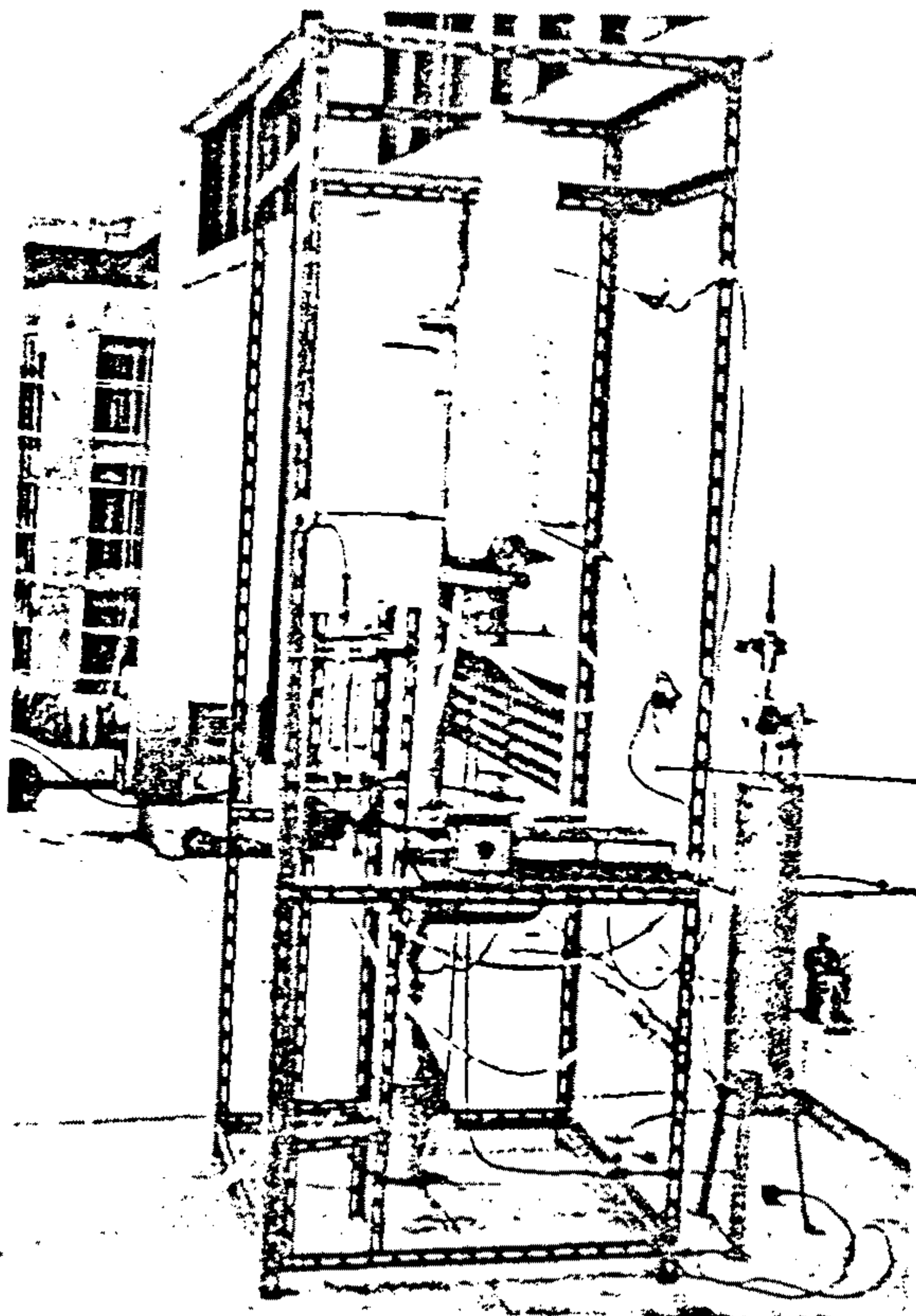


Fig. A6.11 Photograph of MeOH-buring System

Table A6.3. Chemical Composition of Waste Methanol.

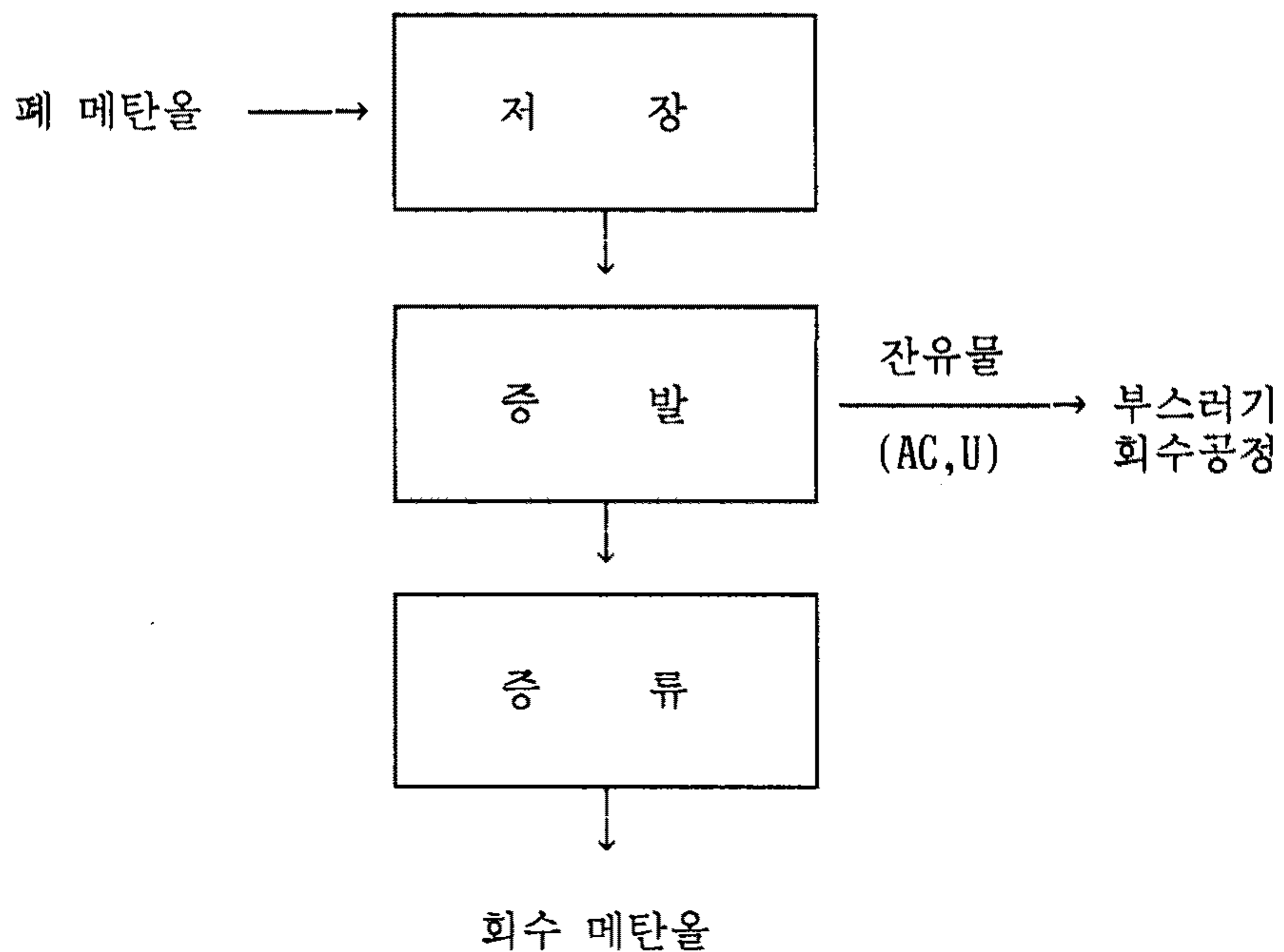
	U	NH ₃	CO ₂	NO ₂	MeOH	H ₂ O
Concentration, g/l	2x10 ⁻⁴	21.6	29.95	1.8	555	216

균일한 도분포를 유지키 위해 노즐의 연료 분사 방법의 개선이 필요하다. 이와 더불어 폐메탄올 연소시 발생하는 연소열의 회수 및 이용 방안이 별도 검토 중이다.

나. 메탄올 회수 공정

AUC 제조 여과 공정에서 AUC 세척을 위해 메탄올이 사용되며 세척과정에서 AUC cake 내에 남아있는 여액 및 일부 AUC 가 용해 (약 30 ppm) 되어 사용후 메탄올의 순도는 80%정도로 낮아진다.

본 공정은 순도 80%정도의 폐 메탄올을 정제하여 AUC 세척에 필요한 순도 97% 이상의 메탄올로 재생하는 공정으로서 우라늄 회수 및 탄산암모늄 $[(NH_4)_2CO_3]$ 을 제거하기 위한 전처리 과정인 증발공정과 메탄올의 순도를 97% 이상으로 올리기 위한 증류 공정으로 나눌수 있으며 block diagram 은 다음과 같다.



1) 증발공정

AUC 여과 공정에서 세척액으로 사용된 폐 메탄올을 회수하기 위해서는 증류 공정을 이용하여야 하나 메탄올에 대한 암모니아의 용해도로 인하여 AUC cake 의 여액중에 있는 탄산암모늄 (Ammonium Carbonate) 약 3%정도 폐 메탄올에 존재한다.

메탄올에 탄산암모늄이 존재하면 탄산암모늄의 분해온도와 메탄올의 비점이 비슷하여 (탄산아모늄 분해온도:58 °C, 메탄올의 비점:64 °C) 조업시 탄산 암모늄의 분해로 인해 증류탑 내부의 압력이 높아질 뿐아니라 온도에 따른 기.액 평형의 변화로 인해 효율의 예측이 어렵다.

또한 응축기 내에서 탄산암모늄의 석출로 인해 열교환기 튜브의 막힘 현상으로 인해 조업이 어렵게 된다. 따라서 탄산암모늄의 제거 및 잔존 우라늄의 회수를 위하여 본 공정에서는 기화기를 사용한다.

기화기로 이송된 폐 메탄올은 포화 증기에 의해 가열되어 70 °C 에서 30분간 유지하여 탄산암모늄을 제거한후 (AC 의 약 90%제거) 4N-질산을 첨가하여 잔존하는 탄산암모늄이 분해되도록 한다.

이후 95 °C 까지 가열하여 발생하는 기화물은 냉각수에 의해 condenser 에서 응축 회수되어 다음 공정인 증류공정으로 보내지며 나머지 기화기내 잔유물은 부스러기 회수 공정으로 보내져 우라늄을 회수하게 된다.

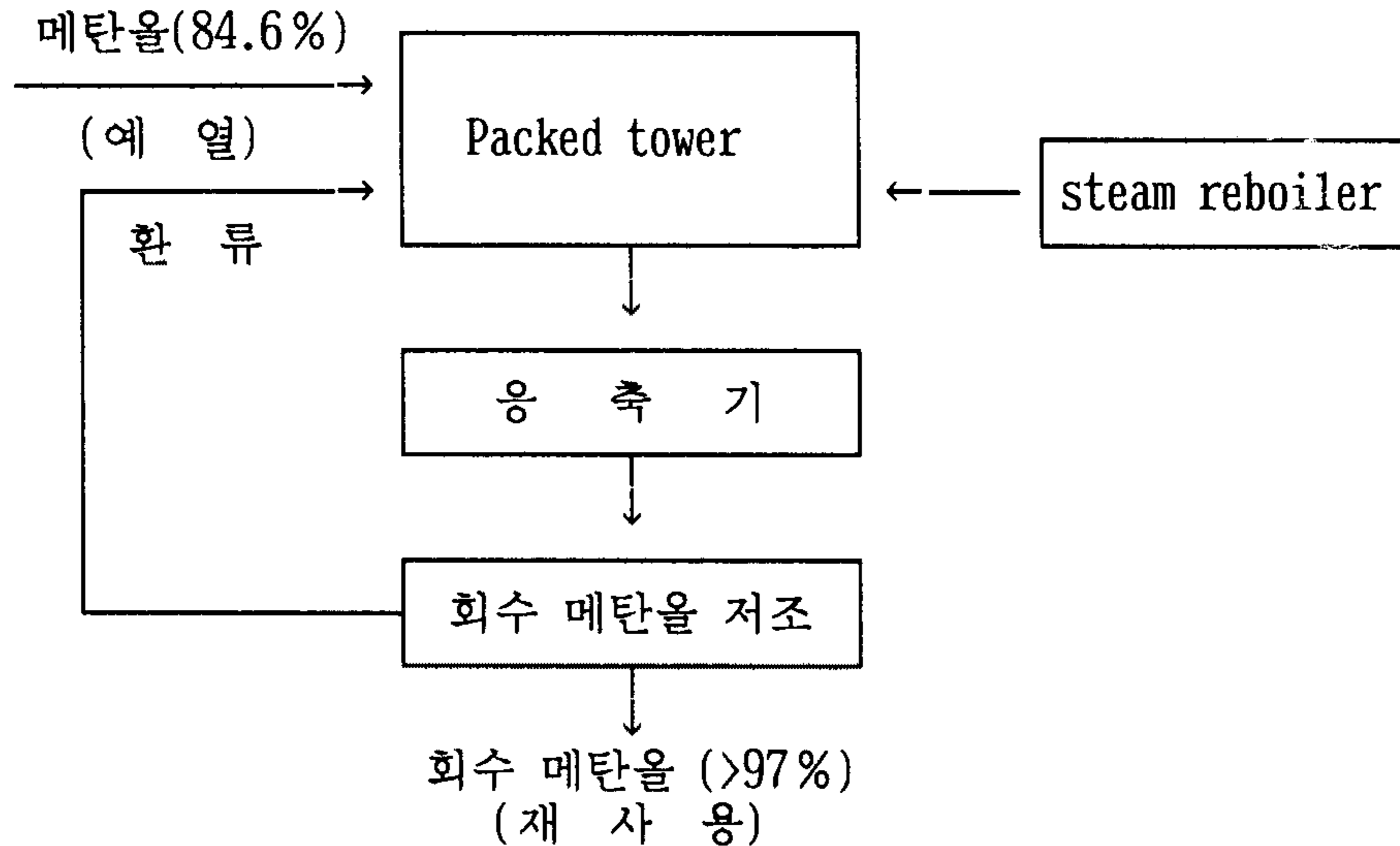
이때 회수되어 증류 공정으로 보내지는 메탄올의 순도는 약 84.6%이다.

2) 증류 공정

증류 공정은 앞의 증발 공정에서 회수된 순도 84.6%의 메탄올을 순도 97% 이상의 메탄올로 정제하여 재 사용하기 위한 공정으로 처리량 (42.1 Kg/hr)

이 적기 때문에 pall ring 이 채워진 packed tower 를 사용하며 장치의 단 순화를 위해 상압하에서 운전되도록 설계하였다.

증류 공정은 연속 공정으로서 공정의 구성은 다음과 같다.



공급되는 원료 메탄올 (순도 84.6%) 은 포화증기에 의해 75 °C 로 예열되어 tower 내부로 공급되며 packed tower 하부에는 steam reboiler 가 설치되어 tower 하부 용액의 온도를 95 °C 로 유지시켜 준다. tower 상부로 기화되는 메탄올 증기는 condenser 에서 응축되어 40 ° 까지 냉각되어 일부는 환류되며 회수 메탄올의 농도는 정기적으로 측정하여 환류비를 조절하게 된다. 정상조업시 회수 메탄올의 순도 분석 결과는 메탄올 97.8%, 수분 0.6%, 탄산암모늄 1.8% 이며 회수된 메탄올은 새 메탄올과 혼합하여 AUC 세척에 재사용된다.

核燃料再變換工程改善研究

1991年 7月 19日 印刷

1991年 7月 24日 發行

發行人 林 昌 生

發行處 韓國原子力研究所

大田直轄市 儒城區 德津洞 150

印刷所 新 友 社

믿는마음 지킨약속 다져지는 신뢰사회