

## 핵연료 분말제조 공정에서 발생하는 폐액의 처리에 관한 연구

정 경 채 · 김 태 준 · 최 종 현 · 박 진 호 · 황 성 태

한국 원자력연구소 응용연구그룹  
(1996년 8월 23일 접수, 1996년 9월 30일 채택)

### A Study on the Waste Treatment from a Nuclear Fuel Powder Conversion Plant

Kyung-Chai Jeong, Tae-Joon Kim, Jong-Hyun Choi, Jin-Ho Park, and Seong-Tae Hwang

Advanced Research Group, Korea Atomic Energy Research Institute  
(Received August 23, 1996, Accepted September 30, 1996)

**요 약 :** 현재 국내에서 가동중인 원자력발전소 공급용 핵연료 분말제조 공정에서 발생하는 폐액의 물성과 처리방법에 대한 연구가 수행되었다. 중수로형과 경수로형 발생 폐액에 함유된 우라늄을 회수/처리하기 위하여, 공히 폐액 속의 탄산이온의 제거가 필수적이다. 중수로형은 ADU 형태로 경수로형의 경우  $UO_3$  화합물 형태로 처리하는 것이, 최종 폐액의 우라늄 농도를 최소화할 수 있었다. 처리후 폐액의 우라늄 농도는 중수로형 폐액의 경우, 폐액을 가열하여 ADU를 제조한 후 여액에 lime을 처리하는 방법으로 1ppm까지, 경수로형 폐액의 경우  $UO_3 \cdot 2NH_4F$  형태로 우라늄을 침전시킬 경우 0.8ppm까지 여액중의 우라늄 농도를 낮출 수 있었다. 최적 처리조건은 중수로형 폐액의 경우 101℃까지 단순 가열방법이, 경수로형 폐액의 경우 가열한 후 60℃에서 암모니아로 pH를 9.5로 조절한 후 과산화수소 용액을 첨가하여 1시간 반응시키는 경우로 나타났다. 폐액으로부터 회수된 우라늄 화합물은, 중수로형 폐액인 경우 pH가 낮을수록 회수된 ADU 입자의 크기가 증가하였으며, 경수로형 폐액인 경우 회수된 uranium peroxide 화합물을 공기분위기에서 열분해시킨 결과 기존의 AUC 분말이 열분해되어 나타내는 특성과 동일한 특성을 보임에 따라 핵연료분말 제조공정으로 recycle이 가능한 것으로 판단되었다.

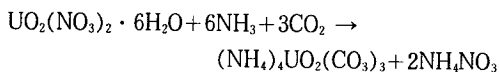
**Abstract:** Treating methods and characteristics of waste from a nuclear fuel powder conversion plant were studied. To recovery or treat a trace uranium in liquid waste, the ammonium uranyl carbonate(AUC) filtrate must be heated for  $CO_2$  expelling, essentially. Uranium content of final treated waste solution from fuel powder processes for a heavy water reactor(HWR) could be lowered to 1 ppm by the lime treatment after the ammonium di-uranate(ADU) precipitation by simple heating. Otherwise, in case of the waste from fuel powder processes for a pressurized light water reactor(PWR), it is result in 0.8 ppm as a form of uranium peroxide such as  $UO_3 \cdot 2NH_4F$  compounds. Optimum condition was found at 101℃ by the simple heating method in case of HWR powder process waste. And in case of PWR powder process waste, optimum condition could be obtained by precipitating with adding hydrogen peroxide and adjusting at pH 9.5 with ammonia gas at 60℃ after heating the waste in order to expelling  $CO_2$ . As the characteristics of recovered uranium compounds, median particle size of ADU was increased with pH increasing in case of HWR waste. Also, in case of uranium peroxide compound recovered from PWR waste, the property of  $U_3O_8$  powder obtained after thermal treatment in air atmosphere was similar to that of the powder prepared from AUC conversion plant.

1. 서 론

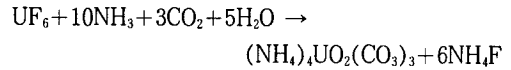
현재 국내 원자력발전소는 중수로형과 경수로형이 함께 가동되고 있으며, 여기에 사용되는 핵연료 분말은 전량 국산으로 제조 공급되고 있다. 핵연료 분말제조 공정은 일반적으로 건식법과 습식법으로 구분되어 있는데, 우리나라와 같이 중수로형과 경수로형이 공존하는 경우 습식공정중 AUC(Ammonium Uranyl Carbonate,  $(NH_4)_2[UO_2(CO_3)_3]$ ) 변환공정을 선택하는 것이, 제조된 핵연료 분말의 상호 호환성을 갖기 때문에 유리하다[1]. 그러나 AUC 변환공정은 습식공정인 관계로 핵연료 분말제조 후에도 다량의 폐액이 발생하게 되며, 여기에 잔존하는 미량의 우라늄 회수는 경제적인 측면 뿐만 아니라 환경적으로도 필수적이다.

폐액중에 잔존하는 우라늄의 회수방법을 보면 이온교환법, 용매추출법, 막법등이 응용되기도 하나, 고순도 물질로 분리해 낼 수 있다는 장점 이외에는 용매의 손실량이 많고, 내구성이 떨어지는 단점등으로 인해, 일반적으로 침전공정을 이용하여 회수/처리하는 것으로 알려져 있으나[2, 3, 4], 각국에서 발표된 자료들 중에는 정확한 처리방법이나 데이터는 거의 전무하고 정성적인 취급방법만이 언급되어 있다. 일반적으로 폐액중에 잔존하는 미량의 우라늄의 회수/처리하는, 우라늄화합물 중에서 용해도가 비교적 작은 화합물로 알려져 있는  $UO_4$ (uranium peroxide)화합물이나 ADU(ammonium diuranate,  $(NH_4)_2U_2O_7$ ), calcium uranate( $CaU_2O_7$ ) 등과 같은 침전물을 형성시켜 처리하는 것으로 알려져 있으며, calcium uranate로 우라늄을 회수/처리하는 경우 우라늄의 용해도가 가장 작아 회수/처리에 적합한 화합물로 알려져 있으나, 회수된 우라늄을 재 사용하게 되면 Ca 자체가 공정중의 불순물로 작용하기 때문에 최종 폐기를 위한 처리외에는 사용하지 않는다.

핵연료 분말제조 공정에서 발생하는 폐액은 중수로형이나 경수로형 분말제조 공정을 막론하고 Fig. 1과 같은 AUC 변환공정으로부터 발생하게 된다[5, 6]. AUC를 제조하기 위해서는 수용액상에 우라늄 원료 물질과 암모니아 및 탄산가스를 공급하기 때문에, AUC 분말이 제조되고 나면 생성되는 폐액에 일정량의 우라늄 화합물이 함유되는데, 중수로형인 경우



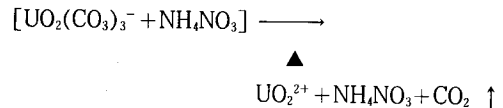
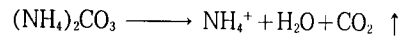
의 반응에 의해 질산암모늄(ammonium nitrate,  $NH_4NO_3$ )용액이, 경수로형인 경우



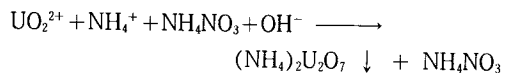
의 반응에 의해 불화암모늄(ammonium fluoride,  $NH_4F$ )용액이 발생하게 되며, 반응가스로 들어간 탄산가스와 암모니아가 증류수에 흡수된 탄산암모늄(ammonium carbonate,  $(NH_4)_2CO_3$ ) 용액과 혼합폐액으로 발생한다. 이들 각각의 폐액에는 AUC 제조 시 우라늄이  $UO_2^{2+}$  형태로 일정량 용해되어 있으며, 대략 800~1000ppm의 우라늄을 함유되어 있으며, Table 1[7]과 같은 물성을 나타낸다.

이 혼합폐액으로부터 우라늄을 회수/처리하기 위해서는 1차적으로 폐액중의  $CO_3^{2-}$ 의 제거가 필수적인데, 이는 폐액중에 존재하는 우라늄이  $UO_2^{2+}$  형태로 존재하기 때문에  $CO_3^{2-}$ 를 완전히 제거하지 않을 경우, 이 이온이 수용액상에서  $CO_3^{2-} > OO^{2-} > OH^- > F^- > CH_3OO^- > C_2O_4^-$  순으로 반응성을 나타내기 때문에 [8], 중수로형 폐액의 경우  $UO_2(CO_3)_4^{4-}$  형태의 착화합물을, 경수로형 폐액의 경우  $UO_2F_6^{4-}$  라는 착화합물을 형성하게 되고, 이 화합물들은 폐액중에서 용해도가 매우 크기 때문에 침전을 형성하지 못한다.

본 연구에서는 우선 상기 Table 1에 나타난 폐액으로부터 우라늄을 회수/처리하기 위한 예비실험으로써 폐액중  $CO_3^{2-}$  이온을 제거하기 위해, 폐액을 산처리(acidify)하는 방법과 가열하는 방법으로 구분하여 처리하여 보았다. 예비실험을 수행한 결과 후자의 경우가 우라늄 회수/처리후 폐액중에서 우라늄 농도가 1000ppm→5ppm 정도로 현저히 감소하는 경향을 나타내기 때문에, 가열에 의한 방법을 사용하였다. 우선 중수로형 폐액을 가열하면



의 반응에 의해  $CO_2$ 와 일부의  $NH_3$ 가 제거되나, 최종적으로 반응용액내에서



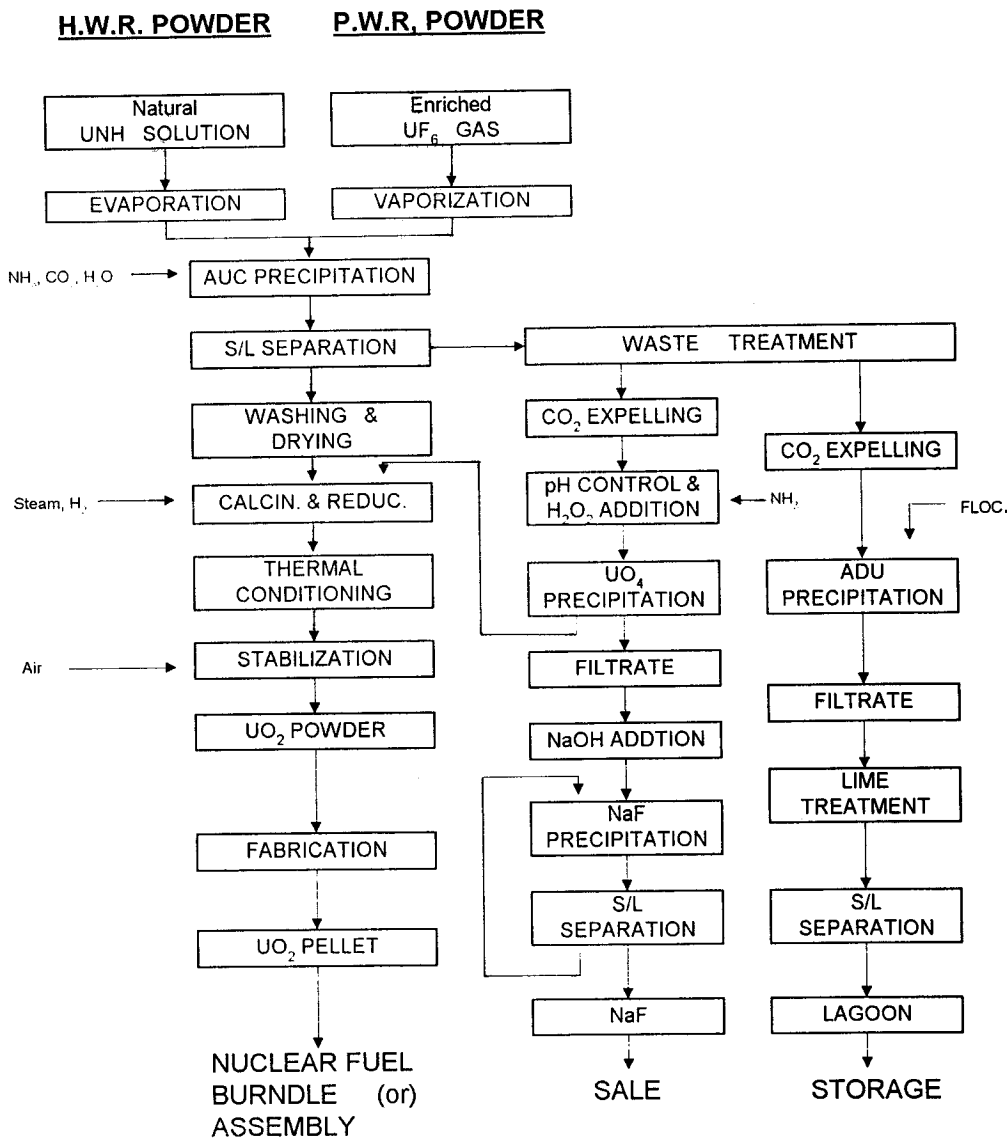
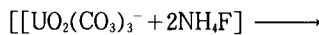
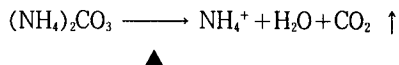


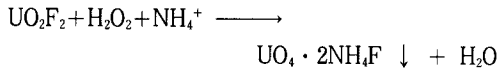
Fig. 1. Block diagram for nuclear fuel powder production process.

의 반응에 의해 ADU가 침전으로 형성된다. 한편, 경수로형 폐액의 경우도 폐액중의  $CO_3^{2-}$ 를 제거하기 위해 가열하는 방법을 이용하였다. 특히, 경수로형 폐액속에는 우라늄의 회수/처리후에도 Fig. 1의 공정도에서 볼 수 있는 것처럼 유기물질인 불소(F) 회수에 대한 후속공정이 있기 때문에, 질산을 사용할 경우 사용된 질산이 불소 회수공정에서 불순물로 작용하여 불리하다. 먼저 폐액을 가열하면



와 같은 복합 분해반응에 의해 탄산가스가 완전 제거되고, 분해된 일부 암모니아 가스도 방출되며 pH 7.8 정도를 나타낸다. 이 용액을 상온과 60℃로 냉각한

후 암모니아 가스를 주입하여 pH를  $UO_4 \cdot 2NH_4F$ 가 침전을 형성하기 위한 최적조건으로 조절한 후, 과량의 과산화수소 용액을 적가하고 약 1시간 정도 반응 시키면



의 반응에 의해 과산화우라늄 화합물이 침전된다[9, 10]. 여기서 과산화수소 용액이 사용된 이유는  $UO_2^{2+}$ 가 산소결합에 대하여 대단히 큰 친화력을 갖고 있어 용해도가 매우 낮은 uranyl peroxide 화합물을 형성하기 때문이다.

따라서 본 연구에서는 핵연료분말 제조공정 중에서 발생하는 폐액속에 잔존하는 우라늄을 회수/처리하는 방법으로 앞에서 간단히 언급된 방법을 중심으로 연구를 수행하였으며, 최적처리 조건과 회수된 우라늄 화합물의 특성을 간단히 살펴 보았다.

## 2. 실험장치 및 방법

### 2.1 실험장치

핵연료 분말제조 공정에서 발생된 폐액으로부터 우라늄을 회수/처리하기 위하여 Fig. 2와 같은 실험장치를 구성하였다. 반응기는 유리와 stainless (경수로형 분말제조 공정에서 발생하는 폐액에는 유리를 부식시키는 불소가 다량 함유되어 있기 때문)를 이용하여 이중자켓 형태로 용량은 200ml를 처리할 수 있도록 제작하였다. 반응용액의 혼합을 위해 magnetic stirrer를 사용하였으며, 반응기 내부의 온도와 pH를

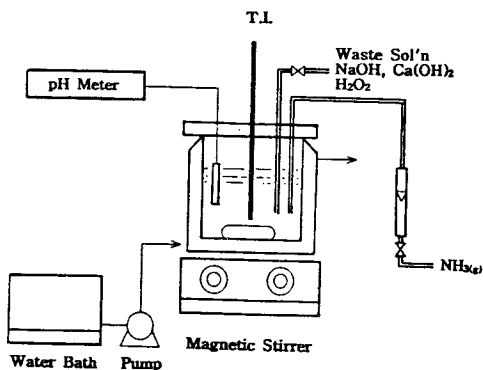


Fig. 2. Schematic diagram of experimental apparatus.

관찰하기 위해 유리온도계와 pH meter(Orion model 611)를 장착하였다. 반응기의 온도 변화를 위해 heater가 부착된 항온조를 사용하였고, 폐액가열시 증발에 의한 부피변화를 방지하기 위해 반응기 상부에 냉각기를 달아 응축시켰으며, 경수로형 폐액 처리시 반응용액의 pH 조절을 위해 암모니아 가스 공급 라인을 별도로 설치하였다.

### 2.2 실험방법 및 분석

실험은 각 공정 폐액마다 방법이 약간 상이하나, 상기 Table 1에서 나타난 물성과 동일한 조성을 갖는 폐액을 제조한 후, 200ml를 취하여 반응기에 넣은 후, 중수로형 폐액인 경우 반응온도를 80~101°C로 변화시켜 온도변화가 우라늄회수에 미치는 영향을 관찰하였다. 경수로형 폐액인 경우 폐액중에 탄산가스를 제거하기 위해 온도를 96°C 이상으로 가열하고, 폐액을 반응 온도별로 조절한 후 암모니아 가스로 반응용액의 pH를 8.2~9.5 조절한 다음, 과량의 과산화수소 용액(35wt%)을 적가하고 1시간 반응시켜 우라늄 화합물의 회수효율을 관찰하였다. 실험은 본 연구실의 특수 방사성물질 취급 구역내에서 수행하며, 천연우라늄 용액을 사용한 후 발생된 폐액으로 특별히 인체에 흡입되지 않는한 기본적인 방호장비인 마스크와 고무장갑 등을 착용하고 작업을 수행하면 인체에는 무해하다. 상기의 실험 방법으로 처리된 최종 여액에서의 우라늄 농도는 ICP(Jobin-Yvon JY-50P, 프랑스)를 이용하여 분석하였으며, 각처리 단계에서 침전으로 형성된 침전물의 모양은 SEM(JEOL 840A, 일본)으로, 입자의 크기는 particle size 분석기(Granulometre 715, 프랑스)를 사용하여 분석하였으며, 분말의 열분석과 상변화 관찰을 위해 열분석기(Simultaneous DTA/TGA 2960, 미국)와 X-ray diffractometer(Rigaku, 일본) 등이 사용되었다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 중수로형 폐액의 처리

상기 Table 1의 조성과 2.2의 실험방법에 의해 중수로형 폐액을 처리하였다. 폐액을 가열하는 동안 온도가 상승되면서 50°C 부근에서 아주 미세한 CO<sub>2</sub> 기포가 발생하는데, 65°C 부근이 되면서 이 기포는 좀더 큰 bubble을 형성하고 온도가 상승함에 따라 격렬하게 가스의 방출현상을 보인다. 우선 ADU 침전시

Table 1. Compositions of AUC Filtrate from Nuclear Fuel Powder Conversion Process

Process	Components	Concentration
H.W.R conversion plant filtrate	Ammonium carbonate	140g-AC/L
	Ammonium nitrate	108g-AN/L
	Uranium in filtrate	1000ppm
	pH	8.7
P.W.R conversion plant filtrate	Ammonium carbonate	105g-AC/L
	Ammonium fluoride	170g-AF/L
	Uranium in filtrate	800ppm
	pH	8.5

H. W. R : Heavy Water Reactor(중수로형 원자로)

P. W. R : Pressurized Water Reactor(가압경수로형 원자로)

Table 2. Effects on Temperature in the ADU Precipitation

Temp. (°C)	Induction period (min.)	U-concentration (ppm)	Median particle size ( $\mu\text{m}$ )	pH (-)
101	0.1	5.0	3.0	7.8
95	10	8.0	4.0	7.5
90	30	20.0	5.9	7.2
85	60	128.2	8.7	7.0
80	110	137.6	13.8	7.2

온도의 영향을 알아보기 위해 80, 85, 90, 95, 101°C로 가열하여 핵 생성시간(induction period), 상등액 중의 우라늄 농도, 침전물의 입자크기 등을 측정하여 Table 2에 나타내었다.

Table 2에서 알 수 있듯이 ADU 침전 생성시 반응온도가 낮으면 핵 생성시간은 길어지게 되는데, 이는 폐액중에 잔존하는  $\text{CO}_3^{2-}$ 의 분해속도가 반응온도가 낮아짐에 따라 느려지게 되고, 완전 제거에 걸리는 시간이 길어지게 되어,  $\text{CO}_3^{2-}$ 가 완전히 제거되지 못하고, 앞에서 언급한 것 처럼  $\text{UO}_2^{2+}$ 가 갖고 있는  $\text{CO}_3^{2-}$ 와의 반응성으로 인해  $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ 라는 착화합물로 존재하기 때문이다. 또, 상기 Table 2에서 나타난 ADU 입자의 크기를 보면, 온도가 낮을 수록 생성된 ADU 입자의 평균크기는 증가하는 것으로 나타났는데, 이는 실제 입자의 크기라기 보다 Fig. 3에서 보는 바와 같이 약  $2\mu\text{m}$  크기를 갖는 미세한 ADU 입자들이 서로 응집(agglomeration)되어 나타나는 현상으로 해석된다.

한편, 이와 같이 입자의 크기가 작아지면 고·액 분리에 어려움이 있기 때문에, 미세 입자들의 응집을 위한 응집제(flocculant)의 사용이 요구된다. 본 연구

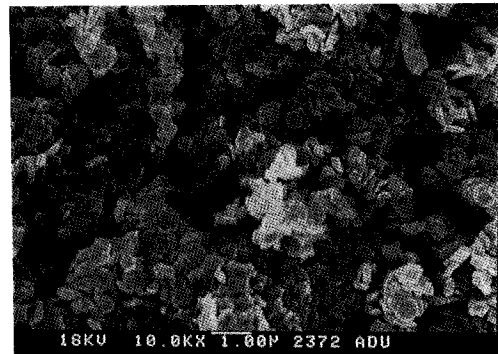


Fig. 3. SEM photograph of ADU powder prepared by simple heating.

에서도 이와같은 현상으로 인해 각종 poly acryl amide 계열의 응집제(양이온, 강음이온, 약음이온, 중성이온, 국내 SONG FLOC사 제품)를 사용하여 여과효율을 높이기 위한 미세 입자들의 응집현상을 관찰하였다. 예비실험 결과 약음이온과 중성이온 형태의 응집제를 사용하는 경우 폐액중의 우라늄 농도가 상기 Table 2에서 보는 바와 적게 나타났다.

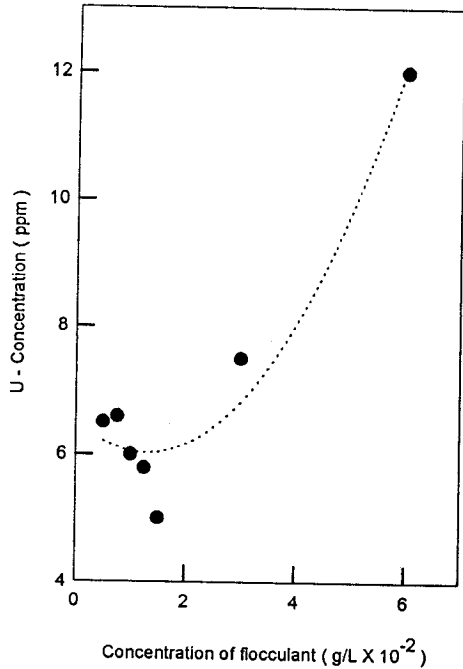


Fig. 4. Effect of the flocculant concentration in waste solution treatment.

Fig. 4는 중성형태의 응집제를 선정하여 그 적정 사용량을 결정하기 위해 사용된 응집제의 양에 따른 최종 폐액중의 우라늄 농도를 나타낸 결과로, 폐액 처리량 당 1% 정도의 응집제를 사용하는 경우가 최적조건을 나타내었다. 한편 상기 Fig. 4에서 나타낸 바와 같이 응집제를 사용하여 폐액을 처리하여도 상등액중의 우라늄 농도는 5ppm 정도를 나타내기 때문에, 이를 재 처리하기 위한 후속공정으로 lime 처리가 시도되었다. Fig. 5는 폐액에 적가된 lime 양에 따른 최종 여액중의 우라늄 농도를 나타낸 그림이다. 폐액에 lime을 단순 적가하는 실험으로 폐액 1L 당 약 10g의  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 를 가하는 경우가, 최종 폐액중의 우라늄 농도를 0.8ppm까지 극소화시킬 수 있었다. 그러나 폐액에 lime을 사용하는 경우 폐액을 구성하고 있는  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ 와 반응하여 대부분  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  형태로 용해되며, 실제 우라늄을 침전시키는데 사용되는 lime의 양은 극미량인 것으로 여겨진다.

또한, 폐액에 lime을 적가하는 반응은 급격한 발열 반응이기 때문에 소량씩 적가하여야 하며, 미세 입자의 lime을 사용하면 Ca와 반응하여 침전되는 우라늄 화합물이 졸(sol) 형태를 나타내기 때문에, lime의

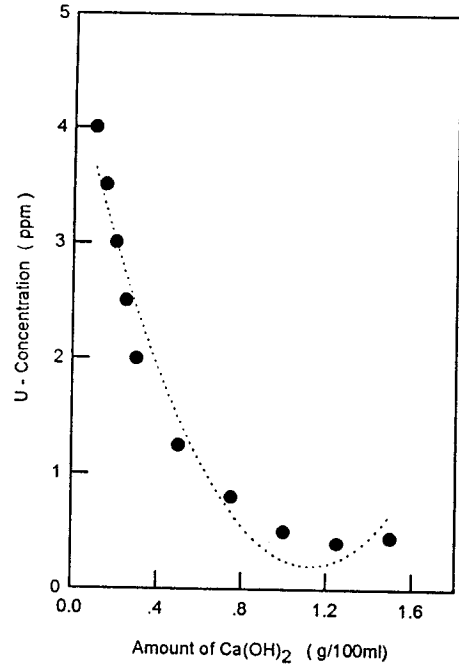


Fig. 5. Effect on the amount of lime in waste solution treatment.

입자크기가 큰 것을 사용하는 것이 고·액 분리에 용이하며, 발생하는 암모니아는 별도 가스 흡수장치에서 처리되어 AUC 분말 제조공정에 재 사용한다.

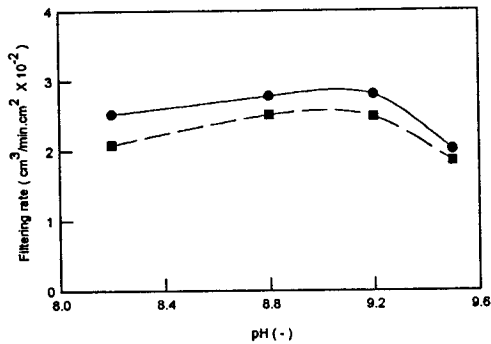
### 3.2 경수로형 폐액의 처리

상기 2.2의 방법에 의해  $\text{CO}_3^{2-}$ 가 제거된 폐액을 60°C로 냉각한 후, 암모니아 가스를 사용하여 원하는 pH로 조절한 다음 과량의 과산화수소 용액을 적가시키고, 1시간 정도 반응시키면 황색의 uranium peroxide 화합물이 생성된다. 여기서 과산화수소 용액이 다른 산화제들 대신에 사용되는 이유는 uranium peroxide 화합물의 제조에 직접 관여하는 외에도, 우라늄 화합물 침전에 사용되고 남은 여분의 용액이라도, 미량이지만 그 분해생성물이 물로 생성되기 때문에 우라늄 회수/처리에 영향을 주지 않는 장점이 있기 때문이다[11].

우라늄화합물의 최적 회수/처리 조건을 확인하기 위해, 반응온도 및 pH를 변화시키면서 우라늄 화합물을 제조한 후 여액중의 우라늄 농도를 분석하여 Table 3에 나타내었으며, 고·액 분리를 수행하면서 여과속도를 측정하여 Fig. 6에 간단히 나타내었다.

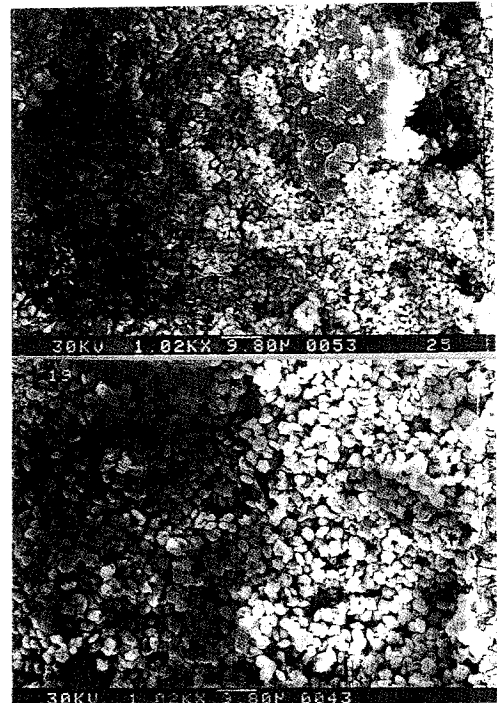
**Table 3.** Filtering Rate of  $UO_2 \cdot 2NH_4F$  Precipitate according to Temperature and pH Changes

Reaction temperature(room temp.)			Reaction temperature(60°C)		
pH	Filtering rate ( $cm^3/min.cm^2$ )	U concentration (ppm)	pH	Filtering rate ( $cm^3/min.cm^2$ )	U concentration (ppm)
8.2	$2.08 \times 10^{-2}$	10	8.2	$2.52 \times 10^{-2}$	7.8
8.8	$2.51 \times 10^{-2}$	5.9	8.8	$2.78 \times 10^{-2}$	3
9.2	$2.48 \times 10^{-2}$	4.8	9.2	$2.80 \times 10^{-2}$	3
9.5	$1.85 \times 10^{-2}$	3	9.5	$2.01 \times 10^{-2}$	1.8

**Fig. 6.** Filtering rate of  $UO_2 \cdot 2NH_4F$  filtrate according to temperature and pH changes.

여과속도를 측정하기 위해, 우선 상압으로 여과하면서, 여과지에 여과된 filter cake의 두께는 무시할 만큼 작다고 가정하고, 여액이 여과지를 빠져나오는 시간을 측정하여 계산하였다.

측정결과, 여액중의 우라늄 농도는 반응온도의 변화에 관계없이 pH 9.5에서 가장 낮은 값으로 분석되었는데 이는 pH가 증가됨에 따라 폐액중의  $NH_4F$ 의 농도가 높아지게 되고, 이럴 경우 반응용액내에서 우라늄의 과포화도가 상대적으로 높아져 uranium peroxide 화합물의 생성속도가 빨라지면서 불안정하게 생성된 미세 핵들이 성장과 동시에 서로 agglomeration되어 반응계를 안정화시키면서 나타나는 현상으로 생각된다. 한편, 여과속도는 미세하나마 pH 9.0 부근에서 좋은 것으로 나타났으나, pH 변화에 의한 효과는 크지 않은 것으로 생각되며, 반응온도 변화에 의한 효과는 온도가 높은 경우 약간 증가하는 것으로 측정되었는데, 이는 반응온도 변화에 의해 생성된 uranium peroxide 화합물의 SEM 사진인 Fig. 7과 입도분포를 측정한 Fig. 8을 보면, 반응온도가 높은 경우가 상대적으로 큰 입자들로 성장하면서, 여과속도도 빠르게 나타난 것으로 생각된다.

**Fig. 7.** SEM photographs of uranium peroxide compound prepared at room temp.(upper) and 60°C(lower).

결과적으로 uranium peroxide 화합물의 침전에서 우라늄의 회수/처리에서, 반응온도의 영향보다는 pH의 변화에 의한 영향이 지배적임을 알 수 있으며, 두 공정변수를 고려해 볼 때 pH는 9.4~9.5, 반응온도는 60°C로 유지하는 것이 최적 조건임을 알 수 있다.

### 3.3 회수된 우라늄화합물의 특성

먼저, 중수로형 폐액으로부터 회수된 우라늄화합물인 ADU 화합물은 원래 핵연료분말 제조공정에서 AUC 분말과 함께  $UO_2$  분말을 제조를 위해 중간물

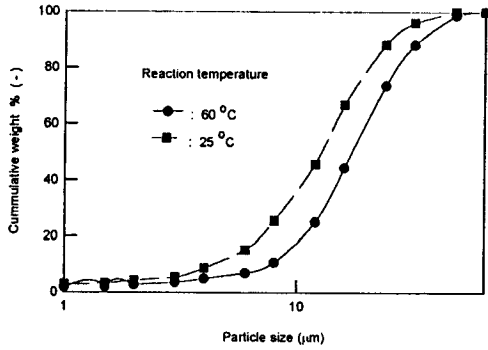


Fig. 8. Particle size distributions of  $UO_2 \cdot 2NH_4F$  precipitate according to temperature change.

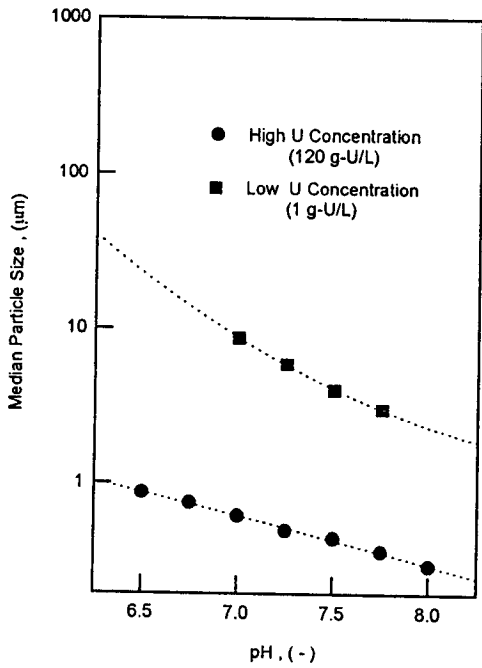


Fig. 9. Median particle sizes of ADU powder prepared with the low and high uranium concentrations.

질로 제조되는데, UNH 용액에 암모니아수나 암모니아 가스를 반응시켜 제조한다. 그러나 본 연구에서는 폐액중에 미량으로 잔존하는 우라늄을 회수하여 제조된 입자이기 때문에 기존의 ADU와 물성은 동일하더라도 분말의 특성은 다르게 나타난다. 일반적으로 ADU 분말 제조공정에서 가장 중요하게 취급되는 인자는 pH인 것으로 알려져 있는데, 동일한 우라늄 농

도를 갖는다면 반응계의 pH가 증가할 수록 생성된 입자들의 평균 입자크기는 작아지는데, 이러한 현상은 본 연구에서처럼 폐액 속의 미량 우라늄으로부터 ADU 형태로 우라늄을 회수하는데도 적용됨을 알 수 있다.

Fig. 9는 ADU 분말 생산공장에서 고농도로 제조된 ADU 분말과 본 연구에서 미량의 우라늄으로부터 회수된 ADU 입자의 평균 입자크기를 pH 변화에 따라 나타낸 그림이다. pH가 증가할수록 ADU 입자들의 평균 입자크기는 감소하는 것을 알 수 있으며, 평균 입자크기는 동일한 pH에서 우라늄 농도가 낮을수록 거의 10배 정도 커진 것을 알 수 있다. 이는 우라늄 농도가 높은 경우 ADU가 매우 낮은 용해도를 갖고 있기 때문에 상대적으로 반응계내에서 과포화도가 매우 높아져 생성된 ADU 핵들이 agglomeration됨으로써 계를 안정화시키는 것으로 해석되며[12, 13], 우라늄 농도가 낮은 경우에도, ADU의 용해도가 매우 낮기 때문에 생성된 ADU 핵들이 agglomeration되는 현상은 나타나나, 그 정도는 적어지고 일부 생성된 ADU 핵들의 성장에 소모되기 때문인 것으로 추측된다.

한편, 경수로형 분말 제조공정 폐액으로부터 회수된 우라늄 화합물은 비록 저농축도의 우라늄이라도 경제적으로 상당한 가치(약 3.5%의 농축도를 갖는 경우 약 1100\$/Kg-U)를 갖는다. 따라서 폐액 속의 우라늄은 필수적으로 회수 재 사용하는 것이 AUC 변환공정의 경제성을 제고시킨다. 폐액중의 우라늄은 상기에서와 같이 uranium peroxide 화합물로 회수됨은 이미 밝혀진 바 있으며, 상기 Fig. 1에서와 같은 경로로 재 사용되기 위해서는 uranium peroxide 화합물이 열 분해된 후 나타내는 물성이, 기존의 AUC 분말이 열 분해되어  $UO_2$  분말로 변환되었을 때 나타내는 분말특성과 동일한 특성을 나타내어야 하며, 이에 따른 uranium peroxide 화합물의 열분해 특성을 규명하는 것은 필수적이라 하겠다.

Fig. 10 및 Fig. 11은 회수된 uranium peroxide 화합물을 공기분위기하에서 6°C/min으로 열분해한 TG/DTA 곡선과, 열분석기를 이용하여 각 온도에서 얻어진 우라늄 산화물의 X-ray 분석 결과를 나타낸 그림이다. TG 곡선에서 250°C까지 급격한 무게감량과 DTA 곡선상에서의 발열과 흡열에 따른 복잡한 상 변화과정은, uranium peroxide 화합물을 구성하고 있는 산소중 일부가 분해되어  $UO_3$ 로 되고,  $NH_4F$



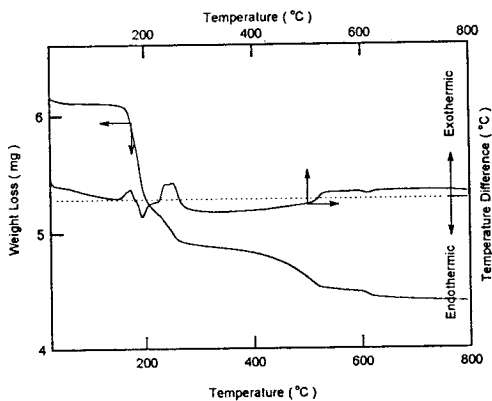


Fig. 10. TG and DTA curves for the uranyl-peroxide compound.

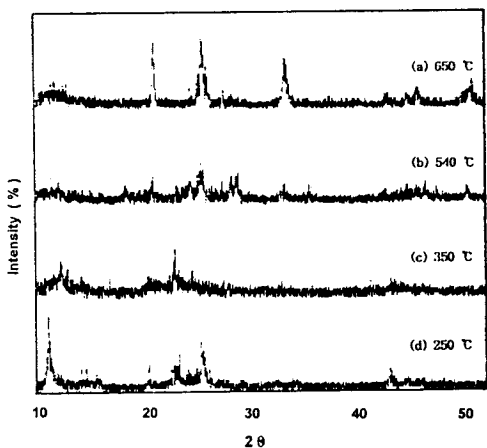


Fig. 11. X-ray diffraction patterns of uranium compounds thermal decomposed at 210,350,540 and 650°C in air atmospheres.

가 NH<sub>3</sub>와 HF로 분해되면서 나타내는 복잡한 현상으로 해석되는데 이에대한 연구는 별도 진행중에 있다. 한편, 공기분위기하에서 각각 250, 350, 540, 650°C에서 uranium peroxide 화합물을 열분해시킨 후, 각 시료를 X-ray 분석한 Fig. 11의 결과에서 나타나는 상변화는, 분위기 가스에 영향을 크게 받지만 UO<sub>3</sub>가 분해온도에 따라 무정형(amorphous)UO<sub>3</sub>→αUO<sub>3</sub>→U<sub>4</sub>O<sub>9</sub>→U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> 등의 복잡한 상변화 과정을 거치면서 최종 U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>으로 변환되는 것으로 생각된다[14].

이는 상기 Fig. 11의 최종화합물의 X-ray 분석 그림인 (a)를 보면, 전형적인 U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>임을 알 수 있는데,

Haell Dahl 등에 의해 밝혀진 바[15]와 같이 AUC 분말이 공기분위기하에서 열분해되어 나타내는 분말의 특성과 거의 동일한 결과를 나타내는 것으로, 본 연구에서 회수된 uranium peroxide 화합물들이 상기 Fig. 1의 회수경로로 재 투입되어도 수소분위기하에서는 정상적인 UO<sub>2</sub> 분말로 변환될 것으로 예측된다.

#### 4. 결 론

핵연료 분말제조 공정에서 발생한 폐액으로부터 우라늄의 회수/처리를 위한 연구로부터 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 중수로형 핵연료 분말제조 공정에서 발생한 폐액으로부터 회수 가능한 우라늄의 화합물 형태는 Na<sub>2</sub>U<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 형태이며, 우라늄의 회수후 여액중의 우라늄 농도는 약 5ppm으로 나타났으며, 이의 완전 처리를 위해서 lime을 사용하는 것이 필수적으로, 폐액을 10g-Ca(OH)<sub>2</sub>/L로 상온에서 반응시키는 경우 최종 여액중의 우라늄 농도를 1ppm 이하로 감소시킬 수 있었다.

2. 경수로형 핵연료 분말제조 공정에서 발생한 폐액으로부터 회수 가능한 우라늄의 화합물 형태는 UO<sub>4</sub>·2NH<sub>4</sub>F 형태이며, 폐액 속의 탄산이온을 완전히 제거하고 암모니아로 pH를 9.5로 조절한 후 60°C에서 과산화수소 용액을 1.5ml-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/L-waste로 첨가하여 침전시킬 경우 여액 속의 우라늄 농도를 1ppm이하로 감소시킬 수 있었다.

3. 중수로형 폐액으로부터 우라늄을 ADU 형태로 회수할 경우 반응계의 pH가 증가할수록 회수 되는 ADU 입자의 평균크기는 작아지며, agglomeration되는 정도가 심하게 나타났다.

4. 경수로형 폐액으로부터 회수된 uranium peroxide화합물의 열분해 결과, 공기분위기하에서 최종 우라늄화합물이 U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>으로 분석되어, 이를 수소분위기하에서 분해시킬 경우 정상적인 UO<sub>2</sub>로 변환되는 것을 의미하며, 이는 회수된 uranium peroxide 화합물을 기존의 UO<sub>2</sub> 제조공정으로 recycle시켜도 UO<sub>2</sub> 분말의 특성에는 문제가 없을 것으로 생각된다.

#### 참고 문헌

1. 장인순 외 “AUC제조 및 그의 액체 폐기물처리에 관한 연구”, 한국에너지연구소 KAERI/RR-

- 240/80(1980).
2. E. N. Lightfoot and M. C. M. Cockrem, *Separation Science and Technology*, **22**, 165-189 (1987).
  3. R. P. Gardner, M. N. Iqbal, and K. Verghese, *Separation Science and Technology*, **22**, 269-280 (1987).
  4. R. D. Noble, *Separation Science and Technology*, **22**, 731-743(1987).
  5. Hamburg, *Trans. Am. Nucl. Sci.*, **31**, 147 (1979).
  6. Hans Pirk et al., West German Patent 1, **920**, 301(1978).
  7. 박진호, 정경채 외, "재변환 공정 부산물인 NH<sub>4</sub>F의 재사용 가능성에 관한 연구", 한국원자력연구소(1992).
  8. I. I. Chernayaev, "Complex Compounds of Uranium", Israel Program for Scientific Translations, Jerusalem(1966).
  9. H. G. Bachmann, H. Z. Dokuzoguz, and H. M. Muller, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **36**, 795 (1974).
  10. H. Zafer Dokazoguz and H. M. Muller, *Environmental Sci. & Tech.*, **8**, 1014-1017(1974).
  11. S. Ahrland, K. W. Bagnall, and D. Brown, "Chemistry of the Actinides", Pergamon Text, *Comprehensive Inorganic Chemistry*, **10**, 284(1973).
  12. S. J. Jancic and P. A. M. Grootcholton, "Industrial Crystallization", Delft University Press(1986).
  13. N. S. Tarave et al., *I & EC Process Des. Dev.*, **19**, 353(1980).
  14. R. Jenkins and W. F. McClune, "JCPDS Powder Diffraction File, Inorganic Phases", International Centre for Diffraction Data, Park Lane, PA, USA(1986).
  15. L. Haeldahal and M. Nygren, *J. Nucl. Mater.*, **138**, 99(1986).