

핵연료분말 제조공정 여액으로부터 Uranyl-peroxide 화합물의 제조

정 경 채 · 김 태 준 · 최 종 현 · 박 진 호 · 황 성 태

한국원자력연구소

(1997년 1월 17일 접수, 1997년 5월 26일 채택)

Uranyl Peroxide Compound Preparation from the Filtrate for Nuclear Fuel Powder Production Process

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 January 17, 1997, Accepted May 26, 1997)

요 약 : 핵연료 분말제조 공정에서 발생하는 여액중의 미량 우라늄과 과산화수소 용액을 반응시켜 uranyl-peroxide 화합물을 제조하였다. 여액에 CO_3^{2-} 가 공존할 경우에는 용해되어 있는 UO_2^{2+} 가 침전되지 않기 때문에, 여액을 98℃로 가열하여 CO_3^{2-} 를 우선 제거하였다. Uranyl-peroxide 화합물 제조시 최적조건으로는 암모니아 가스로 여액의 pH를 9.5로 조절한 후 과량의 과산화수소 용액을 10 ml/lit.-filtrate로 첨가하여 1시간 ageing시킬 때이며, 처리후 여액중의 우라늄농도는 3 ppm 이하로 나타났다. 제조된 uranyl-peroxide 화합물을 FT-IR, X-ray, TG 및 화학분석 등을 통해 분석한 결과 화합물의 조성은 $\text{UO}_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{F}$ 로 나타났으며, 초기 생성된 1~2 μm의 $\text{UO}_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{F}$ 입자들은 반응온도 60℃ 및 pH 9.5에서 약 4 μm로 성장하였다. 최적조건에서 제조된 입자들의 고/액 분리효율은 pH의 증가 및 반응온도의 상승에 따라 증가하는 경향으로 나타났다. 한편, 제조된 입자들의 결정형태는 SEM 및 XRD에 의한 분석결과 octahedral 형태로 나타났으며, 이 분말을 공기분위기에서 650℃까지 열분해한 결과 U_3O_8 으로 판명되어 핵연료 분말제조 공정으로 재순환이 가능하였다.

Abstract : Uranyl-peroxide compound was prepared by the reaction of excess hydrogen peroxide solution and trace uranium in filtrate from nuclear fuel conversion plant. The CO_3^{2-} in filtrate was removed first by heating more than 98℃, because uranyl-peroxide compound could not be precipitated by CO_3^{2-} remaining in filtrate. The optimum condition for uranyl-peroxide compound was ageing for 1 hr after controlling the pH with NH_3 gas and adding the excess H_2O_2 of 10 ml/lit.-filtrate. Uranium concentration in the filtrate was appeared to 3 ppm after the precipitation of uranyl-peroxide compound, and the chemical composition of this compound was analyzed to $\text{UO}_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{F}$ with FT-IR, X-ray diffractometry, TG and chemical analysis. Also, this fine particle, about 1~2 μm, could be grown up to 4 μm at pH 9.5 and 60℃. The separation efficiency of precipitate from mother liquor was increased with increase of pH and reaction temperature. Otherwise, the crystal form of this particle showed octahedral by SEM and XRD, and U_3O_8 powder was obtained by thermal decomposition at 650℃ in air atmosphere.

1. 서 론

국내에는 현재 총 9기의 원자력 발전소가 가동되고 있으며 여기에 사용되는 핵연료는 전량 국내에서 제조되고 있다. 이 총 9기의 발전소중 8기가 경수로형 원자

력발전소로 여기에 사용되는 핵연료분말은 저농축의 UF_6 가스를 원료물질로 하여 암모니아와 탄산가스를 반응시켜 AUC (ammonium uranyl carbonate, $(\text{NH}_4)_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$)라는 핵연료 분말 중간체를 제조하고, 이를 유동층 반응기에서 배소·환원한 다음 안정화 공정을

거쳐 UO_2 분말을 제조해서 가공한 후 발전소에 장전하게 된다[1, 2]. 여기에 적용되는 AUC 변환공정은, 습식 공정으로 핵연료 중간물질인 AUC를 제조하고 나면 다량의 여액이 발생하게 되고, 이 여액속에 용해되어 있는 우라늄의 회수는 환경적인 측면뿐만 아니라 경제적으로도 상당한 가치가 있어 이의 회수공정이 꾸준히 개발되고 있는 실정이다.

AUC 변환공정에서 발생하는 여액의 물성을 보면 먼저, 우라늄 원료물질로 저농축의 UF_6 가스를 사용하기 때문에 불소를 함유하고 있으며, 이 불소와 반응가스로 인입된 탄산가스와 암모니아가스가 물과 반응하여, AC(ammonium carbonate, $(NH_4)_2CO_3$)와 AF(ammonium fluoride, NH_4F)가 혼합되어 있는 혼합용액으로 발생하게 되며, 이 용액에 AUC 화합물이 일정량 용해된 상태의 여액이 발생하게 된다. 여액으로부터 우라늄을 회수하기 위하여 우라늄의 용해도가 낮은 ADU(ammonium di-uranate, $(NH_4)_2U_2O_7$), UO_4 , CaU_2O_7 등과 같은 화합물로 회수하는 방법이 시도되었으나, 기초실험 결과 비교적 제조공정 및 조업이 간단한 UO_4 화합물이 다른 화합물로 회수하는 것에 비해, 회수된 우라늄화합물의 입자크기가 커서 고/액 분리효율이 좋고, 우라늄 회수후 폐액중의 우라늄 농도가 비교적 적게 나타나는 등의 장점이 있으므로, 본 연구에서는 여액으로부터 우라늄을 UO_4 화합물의 형태로 회수하기 위한 연구를 수행하였다.

일반적으로 미량의 우라늄이 용해된 여액으로부터 우라늄을 회수하기 위해서는, 특별한 목적이 있는 경우를 제외하고는 침전법을 사용하는 것이 공정장치의 간단성과 조업의 용이성, 경제성 등에서 장점으로 작용한다[3]. 침전공정에서 용해되어 있는 물질이 어떤 외부적 요인에 의해 용해도가 변하게 되면, 물질이 갖고 있는 고유의 용해도 이상의 양을 용해시키는 과포화(super-saturation) 상태로 되며, 이때 냉각, 증발, 염석, 화학반응등으로 조작하면 용해되어 있던 물질이 침전으로 떨어지게 되는데, 침전공정에서는 상기중의 한가지 방법만을 사용하는 경우는 극히 적으며, 여러 방법을 혼용하여 효율을 증진시키고 있다[4, 5].

여액의 조성이 미량의 우라늄과 더불어 불소, 암모니아 및 탄산가스로 구성되어 있기 때문에, 여액의 물성을 정확히 파악하는 것과 더불어 우라늄을 UO_4 화합물로 침전시키기 위한 최적 조건을 찾는 것은 매우 중요하기 때문에 본 연구에서는, 침전으로 떨어뜨린 미세입자들의 물성 조사와 함께 고/액 분리공정에 커다란 어려움으로 작용하는 미세입자들을 효과적으로 분리하기 위한 입자의 성장에 관한 연구를 수행하였다.

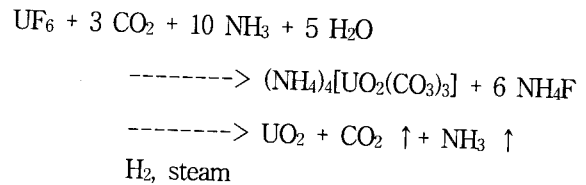
2. 실험장치 및 방법

2.1. 실험장치

여액에 잔존하는 우라늄으로부터 uranyl-peroxide 화합물을 제조하기 위한 실험장치는 기 보고된 바 있으며 [6], 반응기는 여액의 물성상 stainless steel을 이용하여 이중자켓 형태로 200 ml를 처리할 수 있도록 제작하였다. 반응용액의 원활한 혼합을 위해 magnetic stirrer를 사용하였고, 반응기 내부에 pH와 온도 관찰을 위해 온도계와 pH meter(Orion model 611)를 장착하였다. 반응 온도 변화를 위해 heater가 부착된 항온조를 사용하였으며, pH 조절을 위한 암모니아 공급라인을 별도 설치하였다.

2.2. 여액의 특성 및 처리방법

핵연료 분말제조 공정에서는 경수로형 분말이나 경수로형을 막론하고 습식공정인 AUC 변환공정을 채택할 경우 Fig. 1과 같은 경로를 거쳐 AUC 및 UO_2 분말을 제조하고, 이를 가공하여 원자력 발전소에 장전하게 된다. 이 과정에서 Fig. 1에서 보는 것 처럼 여액이 발생하게 되고 특히, 경수로형 분말 제조공정에서는 우라늄과 불소가 함유된 여액이 발생하게 된다. 경수로형 핵연료 분말은,



와 같은 화학방정식에 의해 제조되는 데[7], UO_2 분말제조 중간단계인 AUC 분말 제조공정에서 불소가 포함된 불화암모늄 용액이 여액으로 발생하게 된다. 이 여액에는 AUC 분말 제조시 과량으로 들어간 암모니아와 탄산가스가 흡수된 탄산암모늄 용액이 함께 혼재되어 있으며, 여기에 일정량의 AUC가 용해된 형태로 발생한다. 이 여액에는 우라늄이 약 800~1000 ppm 정도 함유되어 있으며, Table 1과 같은 물성을 나타낸다[8].

불화암모늄과 탄산암모늄이 주성분인 여액속에 용해되어 있는 우라늄은 UO_2^{2-} 형태로 존재하게 되는데 UO_2^{2-} 는 수용액상에서 $CO_3^{2-} > OO^{2-} > OH^- > F^- > CH_3COO^- > C_2O_4^{2-}$ 와 같은 순으로 반응성을 나타내서[9], $UO_2(CO_3)_4^{4-}$ 나 UO_2F_6 와 같은 우라늄 착화합물을 형성하게 되며, 이 화합물은 반응계내에서 용해도가 매우 크기 때문에 침전을 형성하지 못하게 된다. 따라서, 여액중의 CO_3^{2-} 는

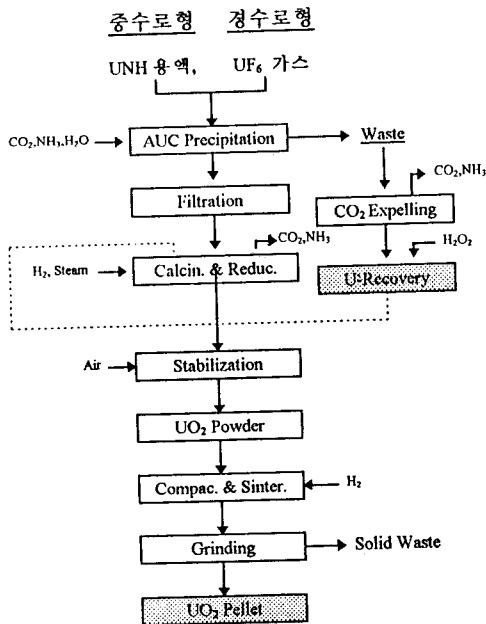


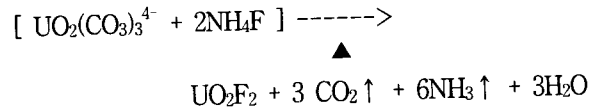
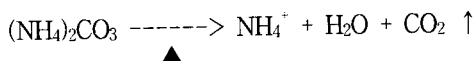
Fig. 1. Schematic flow diagram for nuclear fuel powder production.

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

Process	Components	Concentration
H.W.R conversion plant filtrate	Ammonium carbonate ((NH ₄) ₂ CO ₃)	140 g-AC/L
	Ammonium nitrate (NH ₄ NO ₃)	108 g-AN/L
	Uranium in filtrate (U)	1000 ppm
	pH	9.5~9.7
P.W.R conversion plant filtrate	Ammonium carbonate ((NH ₄) ₂ CO ₃)	105 g-AC/L
	Ammonium fluoride (NH ₄ F)	170 g-AF/L
	Uranium in filtrate (U)	800 ppm
	pH	9.7~10.0

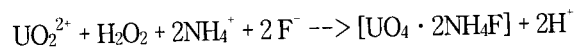
H.W.R : Heavy Water Reactor(중수로형 원자로)
 P.W.R : Pressurized Water Reactor(가압중수로형 원자로)

무기산(inorganic acid)을 첨가하거나, 여액을 가열하는 방법으로 제거가 가능한 데, 본 연구에서는 가열하는 방법을 사용하였다. 먼저 여액을 가열하면



와 같은 복합적인 분해반응에 의해 탄산가스가 제거된다. 이 용액은 pH가 약 8 부근을 나타내며, UO₄ 화합물로 침전시키기 위해 과량의 H₂O₂ 용액을 첨가하게 된다. 한편, 예비실험 결과 UO₄ 화합물의 침전효율을 높이기 위해서는 CO₃²⁻가 제거된 용액의 pH 조절이 중요한 영향을 미치는 것이 밝혀졌기 때문에, 암모니아 가스를 사용하여 pH를 적절히 조절하는 사전 작업이 요구된다.

위의 반응식으로부터 CO₃²⁻가 제거된 용액에 암모니아 가스로 pH를 적절히 조절하고 과량의 H₂O₂ 용액을 가하여 반응 및 숙성시키면,



의 반응에 의해 uranyl-peroxide 화합물이 침전으로 생성된다[10].

2.3. 실험방법 및 분석

Uranyl-peroxide 화합물을 제조하기 위하여 상기 Table 1에 보인 용액과 동일한 조성을 갖는 여액을 제조한 후 stock용액으로 사용하였다. 실험은 stock 용액 200 ml를 취하여 반응기에 넣은 후 magnetic stirrer로 agitation하면서 항온조로부터 hot water를 반응기 외부로 가하여 여액중의 CO₃²⁻를 제거하였다. CO₃²⁻의 제거시 용액의 가열에 의한 부피변화를 없애기 위해 반응기 상부에 condenser를 장착하였으며, 이 용액에 암모니아 가스를 주입하여 원하는 pH 범위로 조절한 후 과산화수소 용액을 가하여 침전을 형성시켰다. 침전으로 형성된 초기물질의 성장을 위해 약 1시간의 ageing을 거친 후, 고/액 분리를 수행하고 metanol로 수차 세척한 다음 상온에서 건조시켜 시료분말을 채취하였다.

우라늄의 회수효율을 관찰하기 위해 여액중의 우라늄은 ICP(Jobin-Yvon JY-50P, 프랑스)로, 입자모양은 SEM(JEOL 840A, 일본)으로, 분말의 입도분포와 크기는 particle size analyzer(Granulometre 715, 프랑스)를 사용하였고, 침전으로 제조된 uranyl-peroxide 화합물의 물성을 확인하기 위하여 FT-IR(Nicolet Model 815, 미국)과 X-ray diffractometer(Rigaku, 일본)를 사용하였으며, 열분석(Simultaneous DTA/TGA 2960, 미국)을 통해 상변화 특성을 관찰하였다. 한편, 고/액 분리효율은 여과지(Whatmann No. 42)를 사용하여 분리되는 시간을 측정함으로써 분리효율을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 침전물의 물성확인 및 특성

상기 2.3에서 제조된 우라늄 화합물의 물성을 확인하기 위하여 FT-IR 및 습식분석과 X-ray 회절분석 시험을 수행하였다. Fig. 2는 상기 2.3의 제조방법으로 생성된 uranyl-peroxide 화합물의 FT-IR 흡수곡선을 온도변화에 따라 나타낸 것으로, 상온(d)의 경우를 보면 3000 ~ 3600 cm^{-1} 에 나타난 넓은 흡수대는 각각 OH_2 , O-H의 stretching에 의해 나타난 것으로 예상되며[11], 1400 cm^{-1} 부근에 나타난 흡수대는 N-H-F의 bend에 의한 경우로, 또 1600 cm^{-1} 부근의 흡수대는 $\text{U}=\text{NH}_4^+$ 의 vibration에 의한 흡수대로 생각되며, 900 cm^{-1} 의 sharp한 흡수대는 $\text{U}=\text{O}$ 의 stretching에 의한 흡수대로 예측된다[12].

한편, 상기에서 제조된 uranyl-peroxide 화합물의 성분 분석을 위해 우라늄은 ICP로, 암모니아는 발색시킨 후 UV visible spectrophotometer로, 불소는 ion chromatography를 이용해서 분석을 수행하여 Table 2에 간단히 나타내었다. 습식분석 결과로부터 양이온인 우라늄과 암모니아는 이론량이나 Bachmann등[13]의 결과보다 보다 많은 수치를 보이고 있으며, 상대적으로 불소는 더 낮은 값을 보이고 있으나 그 차이는 미소하다.

또한, uranyl-peroxide 화합물의 X-ray 분석결과를 intensity(I/I_0)가 크게 나타난 각도에서, 임의로 10개의 데이터를 선택하여 Table 3에 간단히 나타내 보았다. 이론적인 계산과는 아주 미세한 차이가 있으나 거의 동일한 결과를 보이고 있으며, 미세한 차이는 uranyl-peroxide 제조시 발생할 수 있는 불순물의 영향이나 X-ray 분석기기의 검정시에 나타날 수 있는 현상으로 생각된다. 이러한 분석결과들을 종합해 볼 때 CO_3^{2-} 가 제거된 여액에 잔존하는 우라늄을 과산화수소와 반응시켜 얻어진 침전물은 $\text{UO}_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{F}$ 화합물인 것으로 사료된다.

3.2. 최적조업조건의 확립

여액중의 CO_3^{2-} 가 완전히 제거된 용액으로부터 uranyl-peroxide 화합물로 우라늄을 회수하기 위한 최적조건을 찾아야 한다. 본 연구의 경우, 여액을 가열하여 CO_3^{2-} 를 제거하면 여액속에 잔존하는 암모니아가 탄산가스과 함께 방출되기 때문에 여액의 pH가 9.8에서 8.0 부근으로 떨어진다. 따라서 이 용액에 별도로 설치된 암모니아를 주입하면서 pH를 원하는 범위로 조절한 다음, 과량의 과산화수소 용액을 첨가하고 약 1시간 숙성시키면 황색의 침전물이 얻어지는데, 여기서 과산화수소는

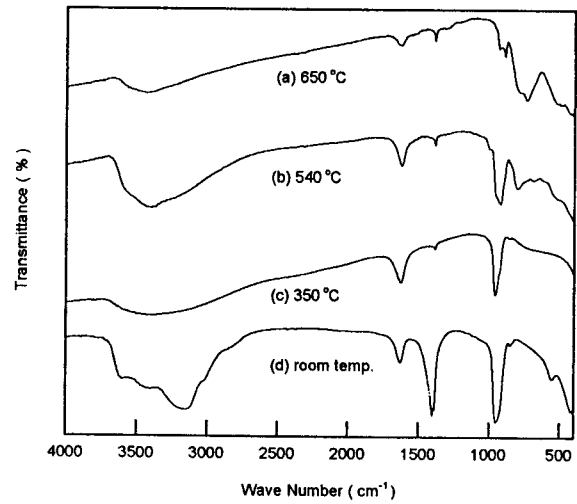


Fig. 2. FT-IR spectra of uranyl-peroxide compounds at room temperature(d), 350°C(c), 540°C(b) and 650°C(a), respectively.

Table 2. Chemical Analyses for Uranyl-Peroxide Compound

Elements	% Calculated for Uranyl-peroxide comp.	Bachmann et al.	Our Exp.
Uranium (U)	63.3	61.4 ± 0.1	64.2 ± 0.15
Ammonia (NH ₄ ⁺)	9.57	9.8 ± 0.1	9.9 ± 0.10
Fluorine (F ⁻)	10.1	10.4 ± 0.1	9.8 ± 0.20
*peroxidic O(as CO ₃ ²⁻)	8.5	8.8 ± 0.1	8.9 ± 0.25

* Two atoms of peroxidic oxygen per molecule of UO_4

* impurities : H_2O , Fe

여액중의 UO_2^{2+} 이 형성하는 산소결합과 과산화수소 용액중의 O_2^{2-} 가 신속히 결합하여 용해도가 매우 낮은 uranyl-peroxide 침전물을 형성하는 외에도, 과산화수소가 여액내에 공존하고 있는 다른 이온들과 반응하여 쉽게 분해된 다음 H_2O 형태로 변환되어 다른 시약의 첨가에서와는 달리 불순물을 발생하지 않는 장점을 지닌다.

Fig. 3은 여액내에 우라늄을 uranyl-peroxide 화합물로 침전시키기 위하여 사용된 과산화수소 용액의 적정 첨가량을 알아 보기 위해 과산화 수소용액 첨가량에 따른 여액중의 우라늄 농도를 나타낸 그림으로, 1000 ppm

Table 3. Powder Diffraction Pattern of Uranyl-Peroxide Compound (CuK α radiation)

Calculated		Experimental Data			Calculated		Experimental Data		
sin ² θ X10 ⁴	d (Å)	sin ² θ X10 ⁴	I/I ₀	d (Å)	sin ² θ X10 ⁴	d (Å)	sin ² θ X10 ⁴	I/I ₀	d (Å)
173.4	5.849	174.5	100	5.831	1480.6	2.002	1474.3	21	2.006
333.6	4.217	329.6	25	4.242	1564.6	1.947	1560.8	12	1.949
497.0	3.455	492.3	30	3.471	1598.5	1.927	1591.3	13	1.931
525.4	3.360	520.7	51	3.375	1621.2	1.912	1616.9	8	1.915
1015.6	2.417	1008.9	10	2.425	2097.8	1.682	2089.4	6	1.685

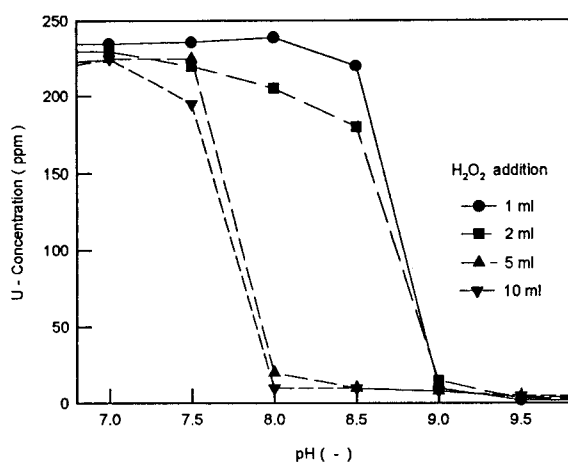


Fig. 3. Effect of the addition of hydrogen peroxide solution.

의 우라늄 농도를 갖고 있는 여액 100 ml에 35% 과산화수소 용액 1 ml를 첨가하는 경우가 가장 좋은 결과를 나타내었다. 한편 여액의 pH 변화에 대한 영향을 알아보기 위해 상기의 CO₃²⁻가 완전히 제거된 용액에 암모니아 가스로 pH를 8.0~10.0까지 변화시키고, 반응온도를 상온과 60 °C로 변경하여 uranyl-peroxide 화합물을 제조한 후, 여액중의 우라늄 농도와 여과효율을 계산하여 Table 4에 간단히 나타내었으며, 분말의 입도분포 및 모양을 SEM으로 관찰하여 Fig. 4 및 Fig. 5에 간단히 나타내었다.

Table 4에서 볼 수 있듯이 pH와 반응온도가 증가한 경우에 상대적으로 여액중의 우라늄 농도가 감소되었음을 알 수 있으며, Fig. 4의 입도분포 곡선으로부터 동일한 농도를 갖는 반응계에서 반응온도가 높은 경우가 생성된 입자의 크기가 큰 것으로 나타났다. 반면에, 동일한 반응온도에서 여액을 처리하더라도 우라늄 농도가

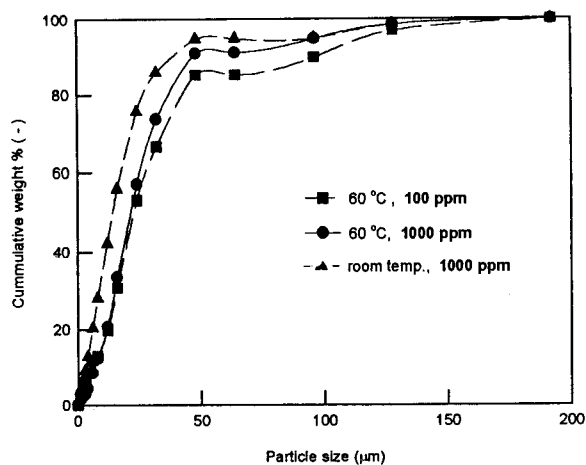


Fig. 4. Particle size distributions of the uranyl-peroxide compounds prepared under the different temperature and concentration.

높을 경우 입도분포 곡선은 작은 쪽으로 나타나는데, 이는 우라늄 농도가 높은 경우 상대적으로 반응계의 과포화도가 높아지고 생성되는 입자의 크기도 작아지기 때문으로 생각된다[14]. 이는, Fig. 5의 SEM 사진의 결과로부터도 반응온도가 증가한 경우가 입자의 평균크기가 증가한 것을 알 수 있으며, 이는 여과압력을 일정하게 유지하고, 또 여과매체(filter paper)에 여과된 cake의 두께가 무시될 만큼 작다고 가정 한 후, 여액이 여과매체를 통과하는 시간을 측정하여 계산한 결과와 Table 4의 입자의 성장에 따른 침전물의 분리효율 측정결과로부터도 추측이 가능하다.

3.3. 분말의 열분해 특성

상기에서 제조된 uranyl-peroxide 화합물은 고/액 분리 및 건조과정을 거친 후, 상기 Fig. 1의 AUC 분말과

Table 4. Uranium Concentrations in Filtrate and Filtering Rates of Uranyl-Peroxide Compound According to Changes of pH and Temperature

Reaction Temp.(at Room temp.)			Reaction Temp. (at 60°C)		
pH	U concentration in filtrate	Filtering Rate, cm ³ /min · cm ²	pH	U concentration in filtrate	Filtering Rate, cm ³ /min · cm ²
8.2	10 ppm	2.08 X 10 ⁻²	8.2	7.8 ppm	2.52 X 10 ⁻²
8.8	5.9 "	2.51 "	8.8	3.0 "	2.78 "
9.2	4.8 "	2.48 "	9.2	3.0 "	2.80 "
9.5	3.0 "	1.85 "	9.5	1.8 "	2.01 "

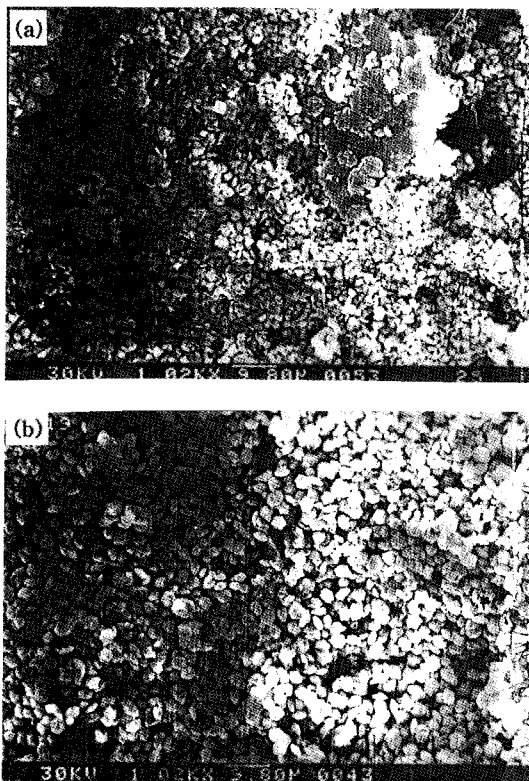
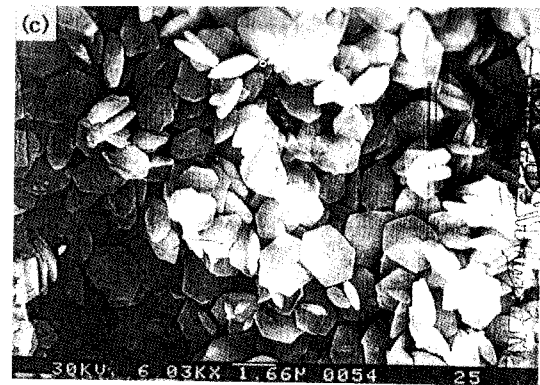


Fig. 5. SEM photographs of uranyl-peroxide compounds prepared at room temperature (a) and 60°C (b), and (c) corresponds to the magnification of (b).



화합물이 열분해되어 상기의 설명과 같이 동일한 특성을 갖는지를 확인할 필요가 있다.

Fig. 6 및 Fig. 7은 상기에서 제조된 uranyl-peroxide 화합물을 공기분위기 하에서 6°C/min 의 heating rate로 열 분해한 곡선과 열분석기를 이용하여 각 온도에서 화합물을 열분해한 후 얻어진 생성물을 X-ray 분석한 결과를 종합적으로 나타낸 그림이다. Fig. 6의 상부에 나타난 열중량 분석곡선을 보면 약 200°C 부근까지 급격한 무게감량을 나타내고 있는데, 이는 uranyl-peroxide 화합물 제조후 화합물의 건조과정에서 완전 제거되지 못한 수분과 uranyl-peroxide 분자를 구성하고 있던 불안정한 peroxidic 산소중 일부의 분해로 인한 무게감량과 NH₄F가 NH₃와 HF로 분해되며 일부의 NH₃가 방출되는 등 복합적인 열 분해가 일어나면서 uranyl-peroxide 화합물이 UO₃로 분해되는 것으로 생각되는데[15], 이는 Fig.6의 하부에 나타난 시차열분석 그림에서도 200°C 부근까지 복잡한 형태의 발열과 흡열 peak가 존재하는 것으로부터 유추할 수 있다. 한편, 200~250°C 부근까지 나타내는 무게 감량은 uranyl-peroxide 화합물을 구성하고 있던 NH₃와 HF가 열분해되어 완전히 제거되면서 UO₃로 변환되는 것으로 생각되며, 시차열분석 곡선상에

함께 유동층반응기에서 배소·환원된 다음 후속공정을 거쳐 UO₂ 분말로 변환되는데, 제조된 uranyl-peroxide 화합물이 핵연료 분말로 재사용이 가능하기 위해서는 기존의 AUC분말의 열분해에 의해 생성된 최종의 UO₂ 분말과 특성이 동일하여야 분말 가공공정에서 문제점이 발생하지 않는다. 따라서 이렇게 제조된 uranyl-peroxide

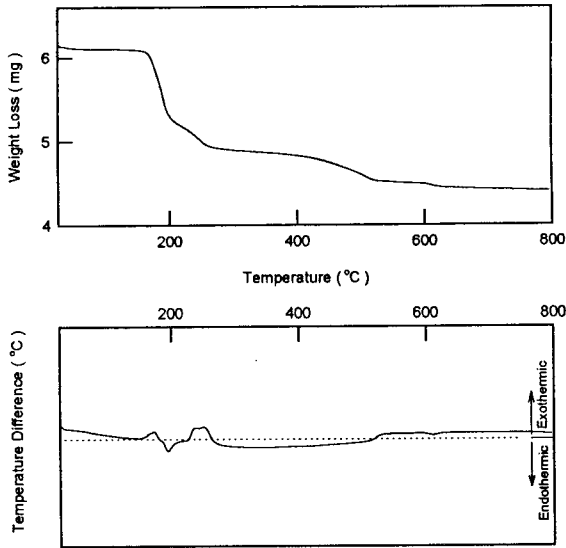


Fig. 6. TG and DTA curves of the uranyl-peroxide compounds.

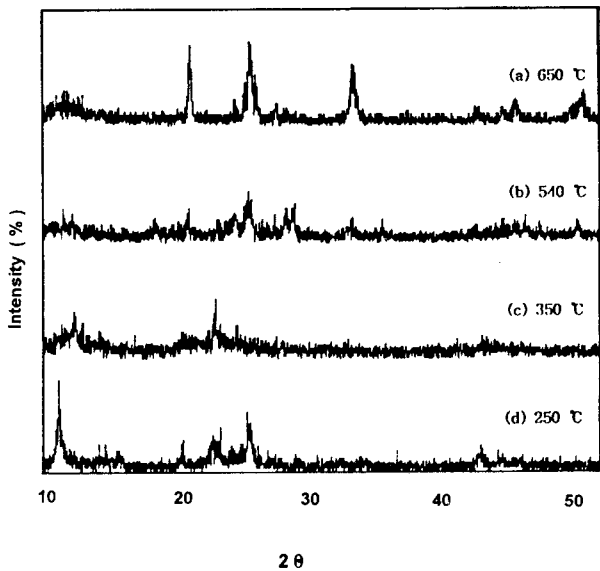


Fig. 7. X-ray diffraction patterns of uranium compounds thermal decomposed at 210, 350, 540 and 650°C in air atmosphere.

서 보면 복잡한 상변화 과정이 진행되고 있음을 알 수 있는데, 이는 UO_4 화합물이 UO_3 로 변환되면서 방출되는 O, F, H 분자들이 상호 결합과 이완되며 나타나는 과정으로 예상된다.

한편, 공기분위기하에서 각각 250, 350, 540, 650 °C로 uranyl-peroxide 화합물을 열분해 시킨 후 각 시료를 X-ray 분석한 Fig. 7의 결과를 보면, 250 °C 부근부터 650 °C까지에 나타나는 상변화는 분위기 가스에 따라 복

잡한 상변화 과정을 거치지만, 공기분위기하에서 초기 uranyl-peroxide 화합물이 UO_3 로 분해된 후 분해온도에 따라 무정형(amorphous) $UO_3 \rightarrow \alpha UO_3 \rightarrow U_4O_9 \cdots \rightarrow U_3O_8$ 등의 복잡한 과정을 거쳐 최종 U_3O_8 로 변화되는 것으로 생각할 수 있다. 이는 650 °C에서 uranyl-peroxide 화합물을 열분해시킨 후 분석한 X-ray 그림인 Fig. 7의 (a)를 보면 전형적인 U_3O_8 임을 알 수 있는데[16], Haell Dahl 등에 의해 밝혀진 AUC의 열분해에 관한 연구와 거의 일치하는 결과를 보이는 것으로, 우라늄 화합물의 열분해 반응에서 H_2 와 같은 환원분위기를 제외하고 공기나 질소분위기에서는 열분해 후 최종 우라늄산화물의 형태는 phase는 약간 달라지지만 U_3O_8 라고 보고된 것과 같다[17]. 결과적으로, uranyl-peroxide 화합물의 열분해 및 X-ray 분석결과로부터 공기분위기에서 열분해된 uranyl-peroxide 화합물이 최종 U_3O_8 으로 변환되는 과정은, 이제까지 보고된 AUC나 ADU와 같은 우라늄화합물의 분해과정과는 약간 다른 양상을 나타내지만, 650 °C 이상의 분석 결과로부터 최종 화합물의 특성이 AUC 화합물의 열분해 결과와 유사하기 때문에 재사용에는 별 문제가 없을 것으로 생각된다.

4. 결 론

핵연료 분말 제조공정에서 발생된 여액에 잔존하는 미량 우라늄으로부터 과량의 과산화수소 용액을 사용하여 uranyl-peroxide 화합물을 제조하는 실험으로부터 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) 여액속에 잔존하는 미량의 우라늄을 침전으로 회수하기 위해서는 여액속에 공존하고 있는 CO_3^{2-} 의 제거가 필수적이었으며, 과량의 과산화수소 용액으로 반응시켜 얻어진 침전물의 조성은 FT-IR, X-ray, 일반 화학분석을 통해 종합해 볼 때 $UO_4 \cdot 2NH_4F$ 인 것으로 예측된다.

2) 여액으로부터 우라늄을 회수하기 위한 최적 처리조건은 CO_3^{2-} 를 제거한 후, 60 °C에서 암모니아 가스로 pH를 9.5로 조절한 후 여액 100 ml당 약 1 ml의 과산화수소 용액을 첨가하여 1시간 숙성시키는 단계를 거치는 것이 회수효율이 가장 좋았다.

3) 제조된 uranyl-peroxide 화합물은 여액속의 우라늄 농도가 낮을 수록, 또 반응온도가 높을 수록 입자의 크기가 크게 나타났으며, 여과효율도 향상되는 것으로 나타났다.

4) 제조된 uranyl-peroxide 화합물의 열분해 실험 결과로부터 650 °C 이상의 공기분위기에서 열분해시킬 경우, 기존의 AUC를 열분해시킨 결과와 동일한 특성을

나타내는 것으로 보아 핵연료 분말로 재사용하는데 문제가 없을 것으로 판단된다.

참 고 문 헌

1. H. Assmann and M. Becker, "Technology of UO_2 Fuel Fabrication by the AUC Process", *Trans. Am. Nucl. Soc.*, **31**, 147-148 (1979).
2. E. Brandau and W. Dorr, "Characteristics of UO_2 Powder and Pellets of LWR Fuel", *Trans. Am. Nucl. Soc.*, **31**, 148-150 (1979).
3. S. J. Jancic and P. A. M. Grootcholton, "Industrial Crystallization", Delft University Press, Boston (1986).
4. J. Nyvlt, "Industrial Crystallization from Solution", CRC Press, Butterworth & Co Ltd., (1971).
5. J. W. Mullin, "Crystallization", 3rd ed., Butterworth-Heinemann, Oxford (1971).
6. 정경채 외, "우라늄 정광의 용해/정제 및 핵연료 분말 가공공정에서 발생된 폐액의 처리에 관한 연구", *공업화학*, **8**, 99-107 (1997).
7. 장인순 외, "AUC 제조 및 그의 액체 폐기물 처리에 관한 연구, UF_6 의 재전환 단위 공정의 화학특성 연구", 한국에너지연구소, KAERI/RR-240/80 (1980).
8. 박진호외, "재변환공정 부산물인 NH_4F 의 재사용 가능성에 관한 연구", 한국원자력연구소 (1992).
9. I. I. Chernayaev, "Complex Compounds of Uranium", Israel Program for Scientific Translations, Jerusalem (1966).
10. H. Dokuzoguz and H. M. Muller, "Treatment of Aqueous Effluent from $UF_6 \rightarrow (NH_4)_4[UO_2(CO_3)_3] \rightarrow UO_2$ Conversion", *Environmental Sci. & Tech.*, **8**, 1014-1017 (1974).
11. L. Chia and S. Ricketts, "Basic Techniques and Experiments in Infrared and FT-IR Spectroscopy", PERKIN ELMER (1988).
12. K. Nakamoto, "Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds", 3rd ed., John Wiley & Sons, New York (1978).
13. H. G. Bachmann et al., "Preparation, Characterization and X-ray Powder Diffraction Data of the Compound $UO_4 \cdot 2NH_3 \cdot 2HF$ ", *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **36**, 795-798 (1974).
14. A. E. Nielsen, "Kinetics of Precipitation", International Series of Monographs on Analytical Chemistry, Vol. 18, Pergamon Press, Oxford (1964).
15. L. Haeldahl and O. T. Soerensen, "Thermal Analysis", ICTA 80 Birkhaeuser, Boston (1980).
16. R. Jenkins and W. F. McClune et al., "JCPDS Powder Diffraction File, Inorganic Phases", International Centre for Diffraction Data, Park Lane, PA, USA (1986).
17. L. Halldahal and M. Nygren, "Thermal Analysis Studies of the Reactions Occurring during the Decomposition of Ammonium Uranyl Carbonate in Different Atmospheres", *J. Nucl. Mater.*, **138**, 99-106 (1986).