

우라늄 정광의 용해/정제 및 핵연료 분말 가공공정에서 발생된 폐액의 처리에 관한 연구

정 경 채 · 황 성 태

한국원자력연구소 응용연구그룹
(1996년 10월 22일 접수, 1997년 1월 14일 채택)

A Study on Treatment of Wastes from the Uranium Ore Dissolution/Purification and Nuclear Fuel Powder Fabrication

Kyung-Chai Jeong and Seong-Tae Hwang

Advanced Research Group, Korea Atomic Energy Research Institute, Taejon 305-606, Korea

(Received October 22, 1996, Accepted January 14, 1997)

요 약 : 핵연료분말 변환공정 중 우라늄 정광의 용해/정제 및 가공공정에서 발생하는 폐액의 처리에 대한 연구가 수행되었다. 우라늄 정광의 용해/정제공정에서 발생된 폐액은 pH 1 이하의 강산성으로 AUC 분말 제조공정에서 발생된 폐액 중의 우라늄을 ADU 형태로 회수한 후 발생된 2차 여액 속의 미세 ADU 입자 용해를 위해 사용된다. 2차 여액 속의 미세 ADU 입자들의 용해를 위해 용해/정제 공정의 폐액을 사용해서 pH 4로 전처리한 후, lime을 이용하여 pH 9.2로 30분 정도 반응시킬 경우 여액 중의 우라늄 농도를 3ppm 이하로 처리할 수 있었다. 가공 폐액은 미세 oil droplet들이 emulsion 형태로 발생하며, 약 300ppm의 우라늄 농도를 나타내었다. 먼저, emulsion을 파괴시키는 방법은 질산을 가하여 급속 가열시키는 것이 효과적이었다. Emulsion 파괴 후 1mole NaOH를 가하여 $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$ 형태로 우라늄을 회수하였으며, pH 11.5에서 최적 처리조건을 나타내었으나 최종 여액 중의 우라늄 농도는 5ppm을 나타냈다. 여액 중의 우라늄 농도를 최소화하기 위해 lime으로 처리하는 방법이 연구되었으며, 가공폐액을 직접 lime 처리하기 위해 4N 질산으로 emulsion을 파괴시킨 후, pH 1.6에서 lime을 1.5g/100ml로 반응시킬 경우 여액 중의 우라늄 농도를 1ppm까지 낮출 수 있었다. 한편, 경수로형 분말 제조공정 중 우라늄 회수공정에서 발생된 폐액 중의 미량 우라늄은 NaOH를 가하여 우라늄을 침전시킨 결과, $\text{Na}\cdot\text{U}\cdot\text{F}\cdot\text{NH}_4$ 등이 혼합된 침전물이 얻어졌으며, 여과후 상동액에서는 우라늄은 감지할 수 없었다.

Abstract: This study provides the treatment methods of liquid wastes from the dissolution/purification process of nuclear fuel raw material and the fabrication process of nuclear fuel powder. One of the treatment methods is to process liquid waste from uranium raw material dissolution/purification process. This waste, of the strong acid, can be reused to dissolve the fine ADU particles in filtrate which is ADU waste of pH 8.0 converted from AUC waste after recovery of uranium. To dissolve the fine ADU particles, ADU filtrate was pretreated to pH 4.0 with the dissolution/purification waste, and then mixed with the lime to pH 9.2 and aged for 30 minutes. From this processing, uranium content of the filtrate was decreased to below 3ppm. The waste from fuel powder fabrication is emulsified solution dispersed with fine oil droplets. This emulsion was destroyed effectively by adding and mixing the nitric acid with rapid heating at the same time. After this processing, $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$ compound is produced by addition of NaOH. Optimum condition of this processing was shown at pH 11.5, and uranium content of the fil-

trate was analyzed to 5ppm. To remove the trace of uranium in the filtrate, lime should be added. Otherwise, 4N nitric acid was used to destroy the emulsion directly, and then lime was added to this waste. Uranium content of the treated filtrate was below 1 ppm. In addition to these wastes, the trace of uranium in filtrate after recovery of uranium from the AUC waste which is produced during PWR powder preparation, is treated with NaOH to takeup fluorine(F) in the waste because fluorine is valuable and environmental toxic material. In the finally treated waste, uranium was not detected.

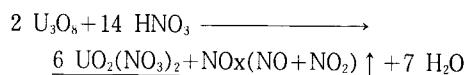
1. 서 론

현재 국내에는 중수로(H.W.R)와 경수로(P.W.R) 형 원자력발전소가 함께 가동되고 있으며, 여기에 사용되는 핵연료는 전량 국산으로 제조되고 있다. 핵연료의 제조공정은 크게 습식법과 건식법으로 구분되어 있으며 우리나라의 경우 습식법인 AUC(ammonium uranyl carbonate, $(\text{NH}_4)_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$) 변환공정을 사용해서 제조하고 있다[1]. AUC 변환공정에서 제조된 AUC 분말은 유동층 반응기에서 UO_2 분말로 변환된 후 후속공정인 UO_2 분말 가공공정으로 이송되어 압분, 소결, 연마공정 등을 거쳐 최종적으로 UO_2 pellet으로 제조된다 다음 핵연료 다발로 제작되어 원자로에 장전하게 된다[2].

AUC 변환공정은 중수로형과 경수로형 분말을 상호 호환적으로 제조할 수 있는 공정으로 우리나라에서 중수로형 핵연료 분말의 제조는, 우라늄정광(yellow cake)을 수입하여 국내에서 핵연료 원료물질인 UN(uranyl nitrate, $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$) 용액으로 변환시킨 후 AUC 분말의 제조에 원료물질로 사용하고 있으며, 경수로형 핵연료 분말의 제조는 저농축(low enriched) UF_6 고체를 직접 수입하여 기화시킨 UF_6 가스를 원료물질로 사용하여 AUC 분말을 제조는데, Fig. 1과 같은 복잡한 후속공정을 거쳐 원자력발전소에 장전되는 핵연료 집합체를 제조하고 있다. 그러나 Fig. 1에서 보는 바와 같이 AUC 변환공정은 습식공정이기 때문에 각 단계 공정에서 각종 폐액이 발생하게 되며, AUC 침전 조업후 발생되는 폐액(waste B)으로부터 우라늄이 회수되는 외에는 용해/정제공정의 폐액(waste A)이나 연마공정에서 발생된 폐액(waste C)의 경우, 다른 불순물들과 함께 미량의 우라늄이 함유되어 있는 관계로 외국에서는 대부분 별도로 마련된 폐액 저장조나 Lagoon이라고 하는 옥외 폐액저장조에 저장한 후 자연증발/건고하여 폐기 처리[3]하는 것으로 알려져 있다.

일반적으로 우라늄 정광의 용해/정제공정에서는 정

광(yellow cake)을 질산과 반응시켜 UN이라는 우라늄 원료용액을 제조하게 되는데, 용해 효율을 높이기 위해 반응온도를 60°C로 유지한다. 질산에 우라늄 정광이 용해되면



와 같은 화학반응에 의해 UN 용액이 제조되며[4, 5], 이 UN 용액에는 불순물들이 대량 함유되어 있기 때문에 rotary filter를 이용하여 여과한다. 이 여과 공정에서는 Clarcel이라는 여과재를 사용하여 용해된 UN 용액을 통과시키게 되고, 여과공정이 완료되면 우라늄용액(UN 용액)을 제외한 다른 불순물들은 1차 제거되나, 여과액인 UN 용액이 강산인 관계로 불순물들이 미량 용해되게 된다. 이의 정제를 위해 TBP(tri-butyl phosphate, $((\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_3\text{PO})$ 및 dodecane을 이용하여 UN 용액 중의 우라늄을 추출[6, 7]하게 되는데, 이 과정에서 상기 Fig. 1과 같은 폐액이 발생하게 되고, 물성은 $\text{pH} < 1$ 로, 우라늄을 약 20ppm 정도 함유하게 되는데, 폐액 속에는 우라늄 이외에도 rotary filter에서 제거되지 않은 미량의 As, Ba, Cd, Co, Cu, Mo, Pb, V, Zn 등이 함유되어 있어 별도의 옥외저장조에 저장하는 방법이 사용되고 있으나 폐액량의 증가 등 처리에 어려움이 있다.

한편, 상기 Fig. 1에서처럼 핵연료 가공공정 중 연마공정에서는 UO_2 분말의 압분/소결 후 핵연료 spec.에 맞는 소결체를 제작하기 위해 1차 소결된 UO_2 pellet을 연마하게 되며, 연마유로 소량의 절삭유를 증류수와 혼합하여 사용하게 되고, 여기서 발생된 폐액(Fig. 1의 C)에도 미량의 우라늄을 함유하게 된다. 그러나 가공공정에서 발생한 폐액은 소량으로 발생하지만 우라늄 변환공정에서 발생한 폐액과는 전혀 다른 형태로, 폐액의 물성이나 처리방법에 대한 자료는 거의 없는 실정이다.

이밖에도 핵연료 분말제조(powder conversion plant) 중 AUC 분말 제조공정에서 발생된 폐액

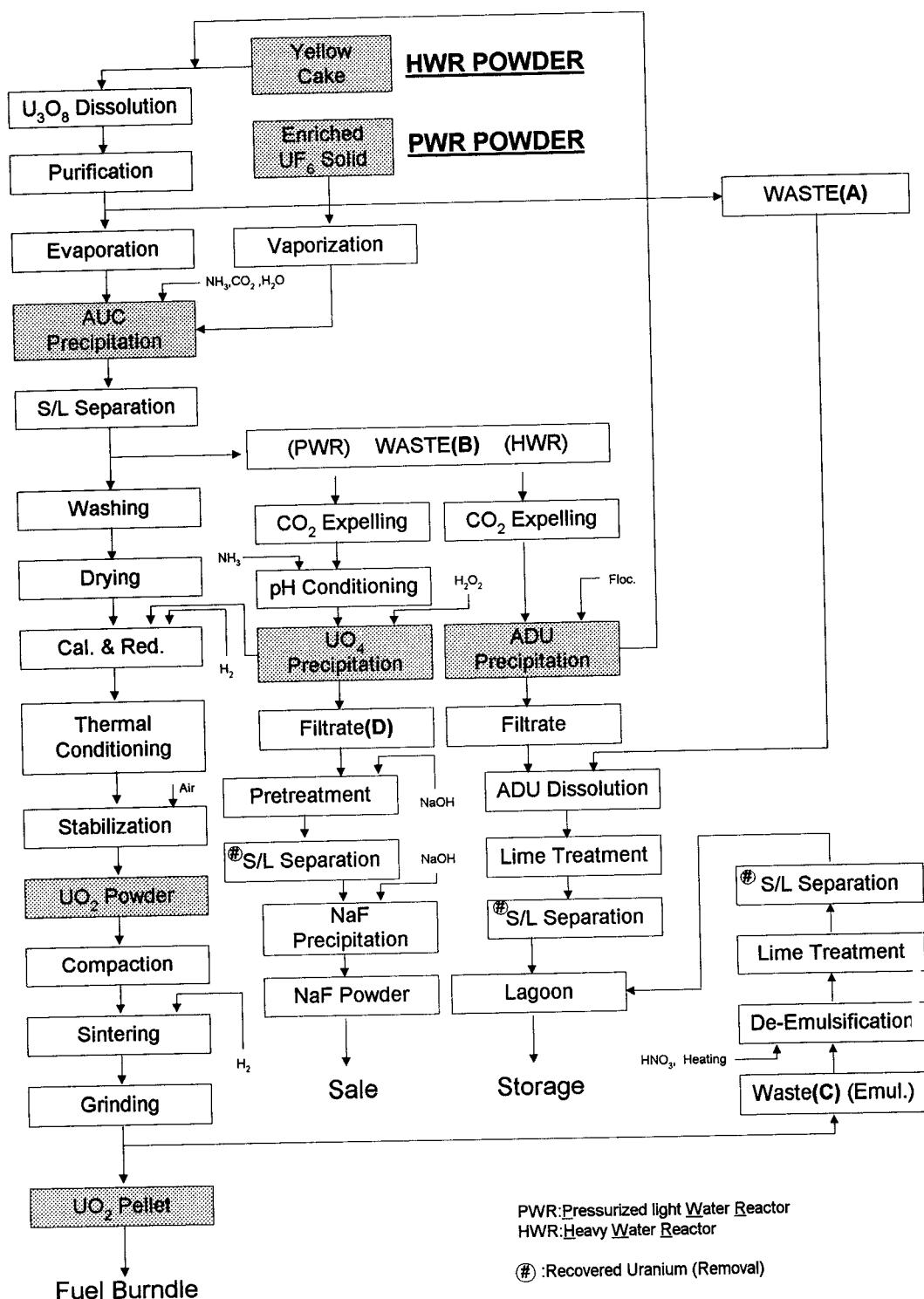


Fig. 1. Block diagram for nuclear fuel preparation process.

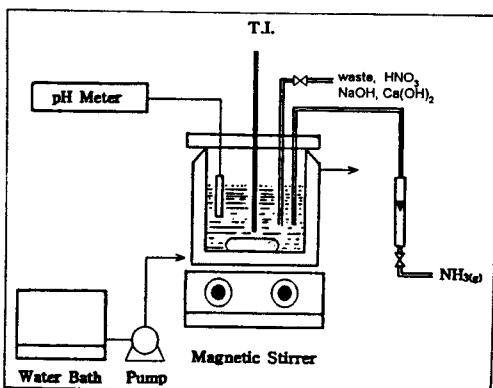


Fig. 2. Experimental apparatus for waste treatment.

(Fig. 1의 B) 속의 우라늄의 회수/처리에 대한 연구는 기 보고 되었으며[8], 극히 일부이지만 최종 처리 후 여액 중에는 회수/처리 되지 못한 극미량의 우라늄과 조업이 잘못되거나 고/액 분리과정에서 우라늄이 여액 속에 떨려 나감으로 인해 발생된, 미량의 우라늄이 함유된 2차 폐액(Fig. 1의 D)이 발생하게 되며, 이 폐액 중의 우라늄도 처리되어야 한다.

그러나, 핵연료 분말의 생산이 증가될수록 폐액의 발생량 증가에 따른 처리비용의 증가뿐만 아니라, 폐액 속에 잔존하는 미량의 우라늄도 완전 제거/처리한 후 폐기 처리하는 것이 절실히 요구되고 있다. 본 연구에서는 상기에서 간단히 언급한 각 단계별 공정 중에서 발생된 미량의 우라늄이 포함된 폐액들 중 우라늄 정광의 용해/경제공정 중에 발생된 폐액의 특성과 우라늄의 제거실험 및 핵연료 가공공정에서 발생된 emulsion 형태의 폐액을 처리하기 위한 각종 처리방법과 최적 처리조건, 분말 제조공정에 발생한 폐액 속의 극미량 우라늄을 어느 형태로 처리할 것인가에 중점을 두고 연구 및 실험이 수행되었다.

2. 실험장치 및 방법

2.1. 실험장치

핵연료분말 변환 및 가공공정에서 발생된 폐액으로부터 우라늄을 회수/처리하기 위하여 Fig. 2와 같은 실험장치를 구성하였다. 반응기는 유리를 이용하여 이중자 켈형태로 용량은 200ml를 처리할 수 있도록 제작하였다. 반응용액의 혼합을 위해 magnetic stirrer를 사용하였으며, 반응기 내부의 온도와 pH를 관찰하기 위해 유리 온도계와 pH meter(Orion model 611)를

장착하였다. 반응기의 온도 변화를 위해 heater가 부착된 항온조를 사용하였다.

2.2. 실험방법 및 분석

원료분말의 용해/정제 공정에서 발생된 폐액은 실제 AUC 변환공정 중 용해/정제공정에서 발생된 폐액을 직접 시료로 채취하여 사용하였으며, 가공폐액의 경우 폐액의 물성을 관찰하기 위하여 완전 혼합된 폐액과 폐액을 상온에서 20일 정도 정치시킨 후 상등액과 침전액을 별도 분리하여 우라늄 농도를 분석한 후 시료를 채취하였다. Emulsion의 과과실험을 위해 메탄올, $\text{Al}_2(\text{OH})_5$, aceton, 산과 알칼리 등을 가하여 pH를 변화시켜 가열해 보았으며, 실험에 사용된 시료는 앞에서 설명한 가공폐액을 본 연구소 가공공장으로부터 직접 가져다 실험하였다.

실험방법은 먼저 시료 200ml를 반응기에 넣고 magnetic stirrer를 이용하여 교반시키며 각 폐액의 처리방법에 따라 실험을 수행하였으며, 미세 ADU 입자들을 함유한 2차 여액에 강산성을 나타내는 용해/정제공정의 폐액으로 pH를 4로 맞추어 반응기안의 ADU 입자들의 용해를 확인한 후 lime ($\text{Ca}(\text{OH})_2$)을 이용하여 2차로 pH를 9.2로 조절하여 30분간 반응시킨 후 상등액의 우라늄 농도를 분석하였다. 한편, 가공폐액의 경우 emulsion을 파괴시킨 용액을 sodium diuranate 형태로 침전시키기 위해 수산화나트륨(sodium hydroxide, NaOH)의 주입량을 변화시키면서 우라늄을 침전시킨 후, 상등액의 우라늄 농도를 분석하여 보았으며, lime를 이용하여 직접 emulsion을 파괴시키는 실험이 수행되었다.

한편 분말제조 공정에서 재 발생된 불소를 함유한 2차 폐액의 처리는, 폐액의 물성을 분석한 후 이와 동일한 모의 폐액을 사용하여 NaOH를 반응시키는 단순실험으로 수행되었으며, 침전물 형성후 상등액의 우라늄 농도와 침전물의 모양을 관찰해 보았다. 사용된 시약은 일제 Junsei사 제품(G.R급)을 사용하였으며, 상기의 실험 방법으로 처리된 최종 폐액에서의 우라늄 농도는 ICP(Jobin-Yvon JY-50P, 프랑스)를 이용하여 분석하였으며, 침전물의 모양은 SEM(JEOL 840A, 일본)을 이용하여 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 용해/정제공정의 폐액처리

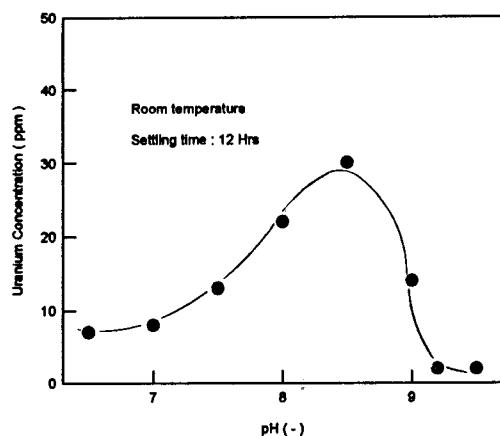


Fig. 3. Relationship between the U concentration and pH variation according to addition of lime.

용해/정제공정 폐액은 pH 1 이하의 강산인 관계로 Fig. 1의 B 공정에서 발생한 AUC 여액 중의 우라늄을 ADU 형태로 회수후 발생한 2차 여액 중에 존재하는 ADU 입자들의 재용해를 위해 사용된다. 일반적으로 Fig. 1의 B 공정에서 회수된 ADU 입자들은 평균 크기가 $0.2\sim0.3\mu\text{m}$ 정도로 고/액 분리시 2차 여액으로 일부가 빠져나가 여액 중의 우라늄 농도를 높이는 요인이 된다. 이 여액 중의 우라늄을 회수/처리하기 위해 lime을 사용하며, 2차 여액의 pH가 약 7.5~8.0 사이를 나타내기 때문에, 여액 중의 $\text{ADU}\rightarrow\text{UO}_2^{2+}$ 로 용해시킬 필요가 있다. 이를 위해 용해/정제공정 폐액의 pH가 1 이하인 강산성인 점을 이용하여, pH 7.5~8.0의 2차 여액 속의 미세 ADU 입자들을 용해시킨 후 lime 처리를 수행하는데, 여기에 소요되는 lime의 양은 2차 여액의 pH에 따라 크게 좌우되기 때문에, 적정한 pH 값을 유지할 필요가 있다.

용해/정제공정 폐액을 이용하여 2차 여액 중의 ADU 미세 입자들을 용해시키기 위한 예비실험 결과, 2차 여액을 pH 4.0까지 낮추는 것이 후속 lime 처리 공정에 들어가는 lime의 양을 최소화 시킬 수 있었다. 여기서 pH를 4.0으로 1차 처리하는 것은, pH 4 부근부터 2차 여액 속에 존재하는 미세 ADU 입자들이 용해되어 우라닐이온(UO_2^{2+})으로 용해되어 후속 lime과 반응하여 침전물을 형성하기 때문이다. Fig. 3은 H.W. R형 핵연료 분말 제조공정 중 AUC 분말 제조공정에서 발생된 폐액 중의 우라늄을 ADU 형태로 회수한 후 발생된 2차 여액을 용해/정제공정에서 발생된 폐액으

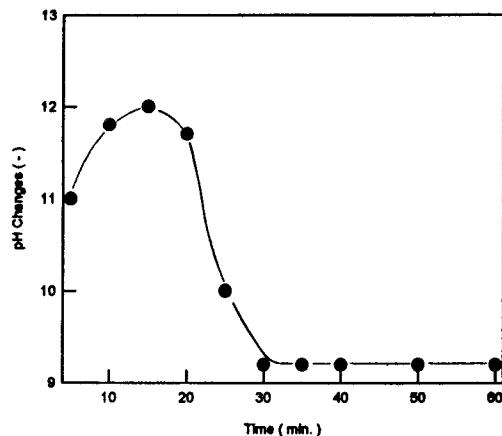


Fig. 4. The effect of aging time on pH change.

로 처리하여 pH를 4로 고정시킨 후, 2차 lime 첨가에 의해 pH를 증가시키면서 우라늄을 침전시킨 후 상동액 중의 우라늄 농도를 나타낸 것이다. pH 8.5까지는 pH가 증가함에 따라 상동액 중의 우라늄 농도가 증가하다 그 이상에서는 급격한 감소현상이 나타나는 것을 알 수 있다.

이러한 현상은 폐액을 lime으로 중화 처리할 경우 lime이 폐액 속에서 hydrolysis되면서 폐액 속의 UO_2^{2+} 과 OH^- 이 반응하여 $\text{UO}_3\cdot2\text{H}_2\text{O}$ 와 $\beta-\text{UO}_2(\text{OH})_2$ 의 침전물이 생성되어 침전을 형성하지 못하기 때문인 것으로 판단된다[9, 10]. 한편, 상기 Fig. 3에서 알 수 있는 것처럼 pH 9.2 부근이 폐액 속의 우라늄을 침전시키는 최적조건이기 때문에, 전 처리된 pH 4인 용액에 적당량의 lime을 투입하여 pH 9.2까지 도달하는 시간을 측정하여 Fig. 4에 간단히 나타내었다. 그림에서 알 수 있는 것처럼 폐액에 lime을 투입하면, 초기에는 pH 10 이상을 나타내다가 시간이 경과함에 따라 pH 9.2로 일정하게 유지되는데, 약 30분 정도 소요됨을 알 수 있다. 이로부터 폐액 속의 우라늄은 lime를 적어 pH 4로 전 처리한 후, 최종적으로 pH 9.2에서 30분 정도 반응시키는 것이 최적 처리조건임을 알 수 있다.

3.2. 가공폐액 특성과 처리

가공공정에서 발생되는 폐액은 oil이 함유된 emulsion 형태로 발생하기 때문에 일반적인 침전공정으로 처리가 불가능하다. 이러한 emulsion은 섞이지 않는 두 liquid 속에 표면활성제나 매우 미세한 입자들이 존

Table 1. Characteristics for Wastes from the Nuclear Fuel Powder Fabrication Process

Items	Characteristics		
Form	Emulsion type(fine oil* droplet dispersed)		
Uranium concentration		about 300ppm	
20 days settling	upper solution	100ppm	
	lower solution	1500ppm	
Filtering	Not filtering(Whatmann No. 42 Filter paper)		

* Oil : Grinding oil(demi-water+2wt% cutting oil)

Table 2. Emulsion Phenomena for the Addition of the Emulsion Destabilizer and Treatments

Emulsion Destabilizer	Treating temperature	Phenomena
Methyl alcohol(covalent)	Room Temp., Heating	Emulsion not destroy
Acetone(covalent)	"	"
Al(OH) ₃ (inorganic salt)	"	"
NaOH(alkali)	"	"
HNO ₃ (acid)	Room temp., not heating	"
HNO ₃ (acid)	100°C Heating	Destroy

재하는 상황에서, 두 물질이 높은 전단력을 받을 경우 많이 발생하는 것으로 알려져 있다[11]. 핵연료 분말가공 공정 중 연마과정에서 떨어져 나간 UO₂ 부수리기 중 크기가 1/ μ m 이상되는 입자들은 3000rpm의 원심분리기에서 제거되지만, 이보다 작은 0.1/ μ m 정도 크기의 입자들은 emulsion 표면에 coating된 상태로 존재하여 fine emulsion droplet 표면에 안정하게 붙어 있어 침전되지 않는 특징을 갖고 있다. 따라서 emulsion을 파괴시키는 작업이 우선적으로 수행되어야 하는데 일반적으로 emulsion을 파괴시키는 방법으로, emulsion이 안정하도록 유지시키는 droplet의 전하와 반대 전하를 갖는 물질을 첨가함으로써 제거시키는 경우가 대부분으로 무기산, 무기염 혹은 적절한 전하를 띠는 유기분자를 첨가시킴으로써 파괴시킬 수 있다[12, 13].

그러나, emulsion이 표면활성제로 인해 안정화되어 있다면, 표면활성제를 계면으로부터 없애는 것이 필요한데, 이는 제3의 물질을 첨가하여 표면활성제와 반응시키던지 emulsion을 형성하고 있는 다성분의 액상 중에 어떤 특정상의 용해도를 변화시키면 파괴되는 것으로 알려져 있다. 또한 emulsion 용액을 가열하면 온도가 상승함에 따라 용액이 갖고 있는 점도 (viscosity)가 변화되는 점을 이용하여 emulsion을 파괴시키기도 하며, 아세톤이나 알콜과 같은 covalent를 첨가하여 계면필름을 희석시켜, 표면의 활성물

질이 bulk쪽으로 이동하도록 하여 emulsion을 파괴시키기도 한다.

먼저 가공공정에서 발생한 폐액의 특성을 파악하기 위해 emulsion 폐액 속의 우라늄 농도를 분석해 보았다. 연마과정에서는 증류수에 절삭유(Cimcool S4, 미국)를 약 2wt% 섞어 pellet의 연마유로 사용하는데, 연마후 약 300ppm 정도의 우라늄을 함유한 폐액이 발생한다. 이 폐액을 메스실린더에 넣은 후 약 20일 정도 방치하면 어느 정도 층이 분리되는데, Table 1에서 보는 것처럼 상층의 비교적 맑은 용액의 우라늄 농도를 분석해 본 결과 약 100ppm, 하층의 혼탁 용액을 분석해 보면 1500ppm 정도로 분석되는 것으로부터 emulsion 표면에 우라늄이 흡착되어 있음을 알 수 있었으며, 이는 절삭유를 2wt% 함유한 연마유에서의 우라늄 용해도가 실제 측정해 본 결과 약 100ppm이라는 것으로부터도 유추할 수 있다.

폐액 중의 emulsion을 파괴시키기 위하여 1차적으로 알콜, 아세톤, Al₂(OH)₃, NaOH 등을 가하거나 산과 알칼리를 가하여 pH를 변화시켜 보았으나, Table 2에서 보는 것처럼 효과적으로 emulsion을 파괴할 수 없었다. 단지, 질산을 가하여 100°C까지 가열하는 방법만이 emulsion을 효과적으로 파괴할 수 있었다. 따라서, 이러한 방법에 의해 emulsion을 파괴시킨 후 우라늄을 sodium uranate(Na₂U₂O₇) 형태로 침전시키기 위하여 NaOH를 사용하여 주입량을

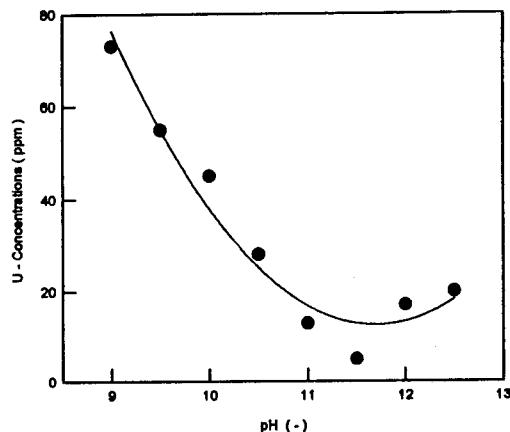


Fig. 5. The effect of pH(or amounts of added NaOH) on U-concentration $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$ precipitation.

변화시켜 가며 실험을 수행하였다.

예비실험 결과로 emulsion의 파괴 정도는 질산의 주입량, 즉 pH와 밀접한 관계가 있었으며, 사용된 산은 질산으로 pH 3까지는 전혀 파괴되는 현상을 보이지 않다가 질산의 첨가량을 좀 더 주입하여 pH 1.3에 도달하자 emulsion이 파괴되어 열화된 비수용성 oil은 수용액상과 분리되며 상부로 뜨는 현상을 관찰할 수 있었으며, pH 1.3 이하로 더 낮추는 것은 별 의미가 없는 것으로 사료되었다. 이와 같은 예비실험을 수행하고 난 후 우라늄을 $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$ 형태로 회수/처리하는 실험을 수행하였다. Fig. 5에 상기의 실험방법에 의해 emulsion을 파괴시킨 용액에 비수용성 열화유를 제거한 후 1mole NaOH 용액을 가하여 pH 변화에 따라 $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$ 을 형성시킨 다음, 상등액 중의 우라늄 농도를 분석한 결과를 나타내었다. pH 11.5 부근에서 상등액 중의 우라늄 농도를 약 5ppm 까지 최소화시킬 수 있었으나, 완전처리를 위해서는 lime을 재투입하는 2차 처리가 필요하다.

3.3. Lime 처리

상기 3.2의 가공폐액을 직접처리하기 위하여 lime ($\text{Ca}(\text{OH})_2$)을 투입하여 calcium uranate(CaU_2O_7) 형태로 침전시키는 실험이 수행되었다. 예비실험으로, Ca의 영향을 관찰하기 위하여 가공폐액에 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 를 넣고 교반시켜 보았으나 폐액 중의 emulsion은 파괴되지 않았으며, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 를 가한 후 교반

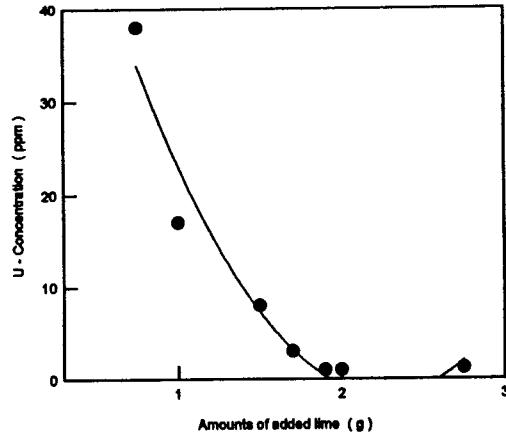


Fig. 6. The effect of the amount of added lime on U-concentration in waste solution treatment.

시키면서 급속 가열시킨 경우에만 emulsion이 파괴되어 우라늄이 Ca와 반응하여 침전물을 형성하였으며, 반응용액의 상부에 연마유 본래의 색인 분홍빛 oil이 뜨는 것을 관찰할 수 있었다.

이러한 예비실험 결과를 기초로, 먼저 가공폐액에 4N 질산을 사용하여 emulsion을 파괴시킨 후, emulsion의 파괴 정도가 제일 좋은 pH 1.6에서 lime의 양을 1.36g~2.73g/100ml까지 변화시켜 가며 침전실험을 수행하였으며 Fig. 6에 그 결과를 간단히 나타내었다. 침전후 상등액 중의 우라늄 농도는 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 1.5g 정도를 투입했을 경우 급격히 감소하다가 1.6~1.7g 사이에서 우라늄 농도가 1ppm 정도로 최소값을 나타내고 있다.

그러나, 이론적으로 폐액 속에 존재하는 우라늄의 양과 반응할 lime 중의 Ca 양은 극미량으로 계산되나, 실질적으로 첨가되는 lime의 양이 계산치의 약 10배 이상을 나타내었다. 이는 폐액의 emulsion을 파괴하기 위해 첨가된 질산으로 인해, 우라늄과 반응하기 위해 투입된 lime 중의 상당부분이 질산과 lime의 산·알칼리 반응에 의해 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 라는 화합물을 만드는데 소모된 후, 잔여 Ca과 우라늄이 반응하기 때문인 것으로 생각된다.

3.4 우라늄 회수후 발생된 여액의 처리

AUC 변환공정을 이용해서 경수로형 핵연료 분말을 제조하는 경우, 공정에서 발생된 폐액 중의 우라늄은 $\text{UO}_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{F}$ 의 uranium peroxide 화합물[14]

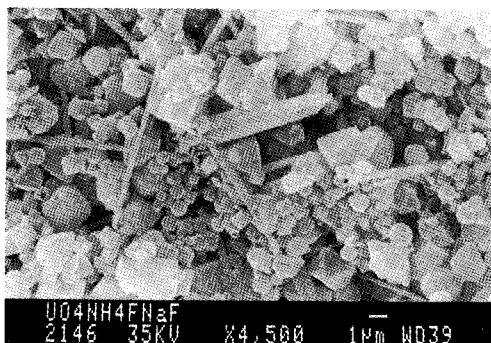


Fig. 7. SEM photograph of precipitates by reaction of filtrate and NaOH.

형태로 침전시켜 회수/처리 되는데, 침전공정이 잘못 운전되거나 여과공정에 이상이 발생하면, 여액으로 미량의 우라늄이 뉴출되며, 이 여액(Fig. 1의 D) 중의 우라늄 농도는 약 1~5ppm을 나타내는 것으로 분석되었다.

따라서, 이렇게 발생된 여액 중의 우라늄을 처리하기 위하여, 극미량의 우라늄이라 하더라도 경수로형 폐액 처리시 처럼 가열하여 폐액 속의 CO_3^{2-} 를 완전히 제거한 후, NH_3 를 주입하여 반응용액의 pH를 적절히 조절하고 과량의 과산화수소 용액을 첨가해 반응시키면, 상기의 uranium peroxide 화합물이 형성되는 데, 이때 침전되는 uranium peroxide 화합물은 모액 중의 우라늄 농도가 매우 낮기 때문에 미세 입자로 형성되어 잘 침강되지 않는 특성을 나타낸다.

이 경우 상기 3.2에서 처럼 미량의 우라늄과 고농도의 F를 함유한 여액에 NaOH를 적가하면 여액 중의 우라늄이 $\text{U} \cdot \text{Na} \cdot \text{NH}_4 \cdot \text{F}$ 가 혼합된 혼합 침전물이 형성되는데, 이는 Fig. 7에서 보는 것처럼 hexagonal 형태의 NaF 와 침상형의 uranium peroxide 화합물이 혼합된 형태로 침전물이 형성된다. 일반적으로 모액 중의 불소 농도가 높은 경우 미세 hexagonal 형태의 NaF 가 서로 agglomeration되어 나타나나, 본 실험에서는 심한 agglomeration 현상을 나타내지 않았는데, 이는 적가된 NaOH의 양이 모액 속의 우라늄 침전을 위한 목적으로 미량만 사용되어 반응용액 내의 과포화도(supersaturation degree)가 비교적 낮게 유지되기 때문이다. 여기서, 폐액에 NaOH를 가하는 이유는 상기 Fig. 1의 불소회수 공정에서 우라늄을 회수/처리한 후 여액 중의 불소를 NaF 형태로 회수하는데

NaOH가 사용되기 때문이다.

한편 상기와 같은 처리 방법을 이용하여 우라늄을 침전시킨 후 상등액의 우라늄 농도를 분석해 본 결과 감지되지 않는 것으로 분석되었다.

4. 결 론

핵연료 정광의 용해/정제공정과 분말 가공공정에서 발생한 폐액으로부터 우라늄의 회수/처리를 위한 연구로부터 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) 우라늄 정광의 용해/정제공정에서 발생된 폐액은 강산으로 AUC분말 제조후 발생한 폐액 중의 우라늄을 ADU 형태로 회수할 시 발생되는 2차 여액 중의 미세 ADU 입자들을 용해하는데 재 사용되는데 1차적으로 pH 4.0로 전처리 한 후, lime을 재투입하여 pH 9.2에서 30분 반응시킬 경우 여액 중의 우라늄 농도를 3ppm까지 처리할 수 있었다.

2) 핵연료 가공공정에서 발생하는 우라늄을 함유한 폐액은 미세 oil droplet들이 분산된 emulsion 형태로 발생하며, 약 300ppm의 우라늄 농도를 나타내었으며, 20일 침강후 상등액의 우라늄 농도는 약 100ppm, 하부 용액은 약 1500ppm의 우라늄 농도를 나타내었다.

3) Emulsion의 효과적인 파괴 방법으로 pH 1.3까지 질산을 가한 후 급속 가열시키는 방법이 효과적으로 emulsion이 파괴된 용액 중의 우라늄에 NaOH를 가하여 $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$ 을 제조한 결과 최적 처리조건은 pH 11.5에서 나타났다.

4) 가공폐액을 직접 lime처리한 경우 4N 질산으로 emulsion을 파괴시킨 후 pH 1.6에서 lime을 1.5g/100ml로 처리할 경우 여액 중의 우라늄 농도를 1ppm까지 낮출 수 있었다.

5) 경수로형 분말제조 공정에서 발생된 폐액으로부터 우라늄회수 후 여액 중에 잔존하는 극미량의 우라늄 처리방법으로 여액에 NaOH를 적가하는 방법을 사용하였으며, 우라늄이 침전물로 제거된 후 여액 중에서는 우라늄을 감지할 수 없었다.

참 고 문 헌

- I. S. Chang et al., "Comparison of the Conversion Processes", KAERI/AR-206/83, 한국에너지연구소(1983).
- I. S. Chang et al., "Development of Wolsung-

- Type Nuclear Fuels Technology”, KAERI/RR-588/86, 한국에너지연구소(1986).
3. Annual Report of Energy Resources of Australia Limited(1988).
 4. D. H. Charles and E. R. Archie, “Uranium Production Technology”, D. Van Nostrand Company, Ing., Princeton(1959).
 5. P. G. Alfredson et al., “Development of Process for Pilot Plant Production of Purified Uranyl Nitrate Solution”, AAEC/E-344(1975).
 6. C. Lo Teh et al., “Hand Book of Solvent Extraction”, John Wiley & Sons, New York(1983).
 7. J. Kennedy, “Radiometric Studies with Phosphorus-32 Labelled TBP ; part 2, Acid-Alkali Hydrolysis”, AARE-CE/R-1284.
 8. 장인순 외, “AUC 제조 및 그의 액체 폐기물 처리에 관한 연구”, KAERI/RR-240/80, 한국에너지연구소(1980).
 9. R. J. Serne, S. R. Peterson, and G. W. Gee, “Laboratory Measurements of Contaminant Attenuation of Uranium Mill Tailings Leachates by Sediments and Clay Liners”, NUREG/CR-3124(1983).
 10. T. A. Shepherd and J. A. Cherry, “Contaminant Migration in Seepage from Uranium Tailings Impoundments ; An Overview”, 3rd Symposium on Uranium Mill Tailing Management, Nov. 23-24(1980).
 11. K. J. Lissant, “Making and Breaking Emulsions”, Emulsions and Emulsion Technology, Part 1, Chap. 2, Marcel Dekker, Inc., New York (1974).
 12. L. T. Monson and R. W. Stinzel, “Colloid Chemistry”, Reinhold, New York(1931).
 13. T. M. Riddick, “The Control of Colloid Stability through Zeta Potential”, Livingston, Wynnewood, Pa.(1981).
 14. H. Zafer Dokazoguz and H. M. Muller, “Treatment of Aqueous Effluents from $\text{UF}_6(\text{g}) \rightarrow (\text{NH}_4)_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3](\text{s}) \rightarrow \text{UO}_2(\text{s})$ Conversion”, *Environmental Sci. & Tech.*, **8**, 1014-1017(1974).