

AUC 침전조건이 둥근 AUC 입자 제조에 미치는 영향

김응호, 정원명, 박진호, 유재형, 최청송*

한국원자력연구소, 대전, 305-353

*서강대학교 화학공학과, 서울, 121-742

A study on influence of precipitation condition on rounding of AUC particles

Eung-Ho Kim, Won-Myung Choung, Jin-Ho Park, Jae-Hyung Yoo and Cheong-Song Choi*

Korea Atomic Energy Research Institute, Taejon 305-353, Korea

*Department of Chemical Engineering, Sogang University, Seoul 121-742, Korea

요 약 AUC 침전과정 중 AUC 입자를 둥글게 제조하는 조건과 기구를 조사하였다. 둥근 AUC 제조는 교반기를 이용한 내부순환 시는 불가능했으나 펌프를 사용한 외부순환 시는 가능했다. 둥근 AUC 제조속도(dn_p/dt)는 침전조건인 슬러리 밀도(M_t : $g-U/l$), 슬러리 회전율(T_o : turn-over ratio), 임펠러 속도(U : Impeller tip velocity)에 비례하여 관계식을 $dn_p/dt \propto M_t \cdot T_o \cdot U^2$ 로 표기할 수 있었으며, 이 속도식은 실험결과와 정성적으로 일치하였다. 그리고 두 개의 둥근 AUC 제조 기구가 제시되었는데, 하나는 균열형성기구이고 다른 하나는 etch-pit 형성기구이다. 전자는 AUC 침전과정에서 초기에 발생되고 후자는 침전과정 말기에 발생하는 것으로 확인되었다.

Abstract Mechanisms and conditions for rounding of AUC particles were examined during AUC precipitation. Rounding of AUC particle was possible only by external circulation using pump, not by internal circulation using agitator. The rate of AUC rounding (dn_p/dt) was proportional to operation conditions such as magma density (M_t : $g-U/l$), turn over ratio (T_o) and impeller tip velocity of pump (U); $dn_p/dt \propto M_t \cdot T_o \cdot U^2$. The validity of this relationship was qualitatively confirmed by comparing the experimental results. Two rounding mechanisms were suggested. One is crack formation mechanism and the other etch-pit formation mechanism on the surface of AUC particle. It was found that the crack formation is more dominant at the initial stage and the etch-pit formation at the final stage of the AUC precipitation.

1. 서 론

현재 우리나라는 전력 총 생산량 중 원자력이 차지하는 비중이 40%를 넘고 있으며, 12기의 원자력 발전소가 가동되고 있고 8기가 현재 건설 중에 있다. 증가하는 에너지 수요에 따라 2010년까지 27기의 원자력 발전소를 보유할 것으로 예상하고 있기 때문에 에너지 정책과 관련된 핵연료의 안정 공급은 대단히 중요하다[1]. 핵연료 UO_2 분말을 제조하는 공정은 크게 습식공정과 건식공정으로 구분할 수 있다[2]. 습식공정은 물을 매개로 하고, $UO_2(NO_3)_2$ 용액이나 UF_6 를 출발물질로 하여 핵연료 중간물질을 제조한 다음 배소 및 환원시켜 UO_2 분말로 제조하는 공정으로 현재 10가지 이상의 공정이 개발되어 있으나[3], 이중 AUC[ammonium uranyl carbonate: $(NH_4)_2UO_2(CO_3)_3$]와 ADU[ammonium diuranate: $(NH_4)_2U_2O_7$] 공정만 상용화되어 있다. 한편

건식공정은 steam을 매개체로 하고 UF_6 를 출발물질로 하여 핵연료 중간 생성물 없이 직접 UO_2 로 반응되는 공정으로 현재 영국 BNFL(British Nuclear Fuel Limited)이 개발한 IDR(intergrate dry route) 공정이 세계적으로 가장 많이 활용되고 있다[4]. 우리나라의 경우 중수로와 경수로 발전소를 모두 보유하고 있다. 건식공정은 UF_6 만을 출발물질로 사용하고 있고 때문에 중수로형 핵연료를 제조할 수 없기 때문에 우리의 핵연료 개발은 경수로와 중수로 핵연료를 모두 제조할 수 있는 습식공정을 선택하고 있다.

Fig. 1은 습식공정으로 UF_6 나 $UO_2(NO_3)_2$ 용액으로부터 최종 UO_2 소결체까지 제조과정을 보여주고 있다. 습식공정 중 ADU 공정에 비해 AUC 공정은 몇 가지 중요한 장점을 지니고 있다. AUC 공정으로 제조된 AUC 입자의 평균크기가 $30 \mu m$ 로 ADU에 비해($0.1 \mu m$) 매우 큰 입도를 지니고 있기 때문에[5] 불순물의 흡착이

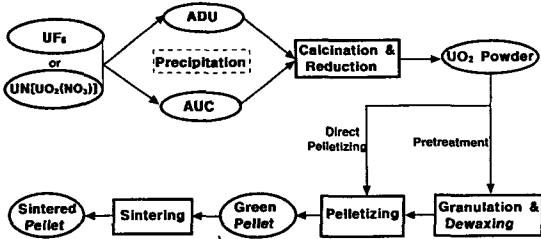


Fig. 1. Schematic diagram for AUC and ADU processes.

적고 특히 UO_2 분말의 유동성이 탁월해 압분 전처리 단계인 조립(granulation) 과정과 탈 왁스(dewaxing) 과정이 없이 직접 압분이 가능하고[6], NIKUSI 공정으로 불리우는 저온 소결이 가능하다[7]. 또한 AUC 침전물 제조시 사용되는 NH_3 와 CO_2 가 수용액상에서 완충 역할을 하기 때문에 pH 제어가 탁월해 공정조업이 매우 용이하다[8]. 이러한 AUC 공정의 장점으로 인해 80년대 초 핵연료 물질 개발시 AUC 공정이 채택되었다. AUC 공정은 독일 Nukem에 의해 처음 개발되고 그후 독일 RBU(Reactor-Brennelement Union GmbH)에 의해 상업적으로 운영되기 시작한 후 한국을 비롯해 스웨덴, 아르헨티나 등에서 핵연료 공정으로 AUC 공정이 채택되어 운영되고 있다.

AUC 공정에서 제조된 핵연료 물질들이 갖추어야 할 조건들을 보면 AUC 입자는 단사정(monoclinic) 구조로서 입자 외형은 등근 모양의 결정체이며, $30 \mu m$ 정도의 평균 입도가 요구되고 있다. UO_2 분말의 경우 O/U 비가 2.15 이하, 비표면적이 $4.5 \sim 5.5 m^2/g$, 탭밀도가 $2.9 \sim 3.1 g/cm^3$ 이고 화학적 조건을 보면 우라늄 함량이 87 wt% 이상이 요구된다. UO_2 소결체에서는 소결밀도가 $10.60 g/cm^3$, 개기공률이 0.2% 이하로 요구된다[5-7].

이와 같은 조건들은 제조과정 중 운전변수에 의해 쉽게 변화할 수 있기 때문에 운전조건들은 매우 엄격히 제어되고 있다. 특히 AUC 입자의 화학적 특성에 맞는 제조 조건 외에도 분말 가공시 분말의 마찰을 낮추기 위한 등근 AUC 제조 및 그 표면제어 등은 대단히 중요한 과제이다 [9]. 그러나 이런 중요성에도 불구하고 현재까지 AUC 공정에 관해 비록 많은 정보가 보고되고 있다 하더라도, AUC 제조 조건[12]에 관한 몇 편의 정량적 연구결과 보고를 제외하고는 대부분 공정운영과 관련된 정성적인 자료만 보고되고 있고, AUC공정에서 가장 중요한 인자인 등근 AUC 입자가 제조되는 기구 및 속도 관련 자료는 전혀 보고된 바 없다. 본 연구에서는 AUC 공정 최적화를 목적으로 $UO_2(NO_3)_2$ 용액을 출발물질로 하여 AUC 침전물 제조과정에서 조업변수들이 제조특성에 미치는 영향을 포괄적으로 조사 및 규명하고, 이를 토대로 등근 AUC 입자가 제조되는 속도식을 처음으로 제시하였다.

2. 실험

2.1. 시약 및 실험 장치

2.1.1. 실험 조건

우라늄 용액으로는 한국 원자력 연구소 변환공정에서 제조된 $UO_2(NO_3)_2$ 용액을 이용하여 주입농도는 140, 280, 400 g-U/l을 사용하였으며, 반응가스로는 NH_3 와 CO_2 가스를 사용하였다. 반응온도는 $60^\circ C$ 이며, 반응물 용적은 0.5, 5, 30, 60 및 100 l로 5가지를 사용하였다.

2.1.2. 실험 장치

혼합방법은 프로펠러형 교반기에 의한 내부혼합과 펌프를 이용한 외부순환 방법을 사용하였다.

프로펠러형 교반기를 이용한 내부혼합 장치는 반응용액 0.5 l에서만 사용되었으며, 전체 장치 구성은 Fig. 2와 같다. 1 l 반응기 외부자켓으로 항온조로 부터 $60^\circ C$ 온수가 공급되고 반응물 혼합은 프로펠러형 교반기를 이용하였으며 $UO_2(NO_3)_2$ 용액은 정량펌프를 통해, CO_2 와 NH_3 는 혼합하여 함께 침전조로 공급하였다. 외부순환 펌프를 이용한 외부순환 장치는 반응용적 0.5, 5, 30, 60 및 100 l에 모두 사용되었다. Fig. 3에 60 l 용적을 기준으로 한 장치흐름도를 나타내었다. 외부순환 장치는 AUC 분말을 제조하는 주 장치인 침전조와 미반응가스의 흡수를 위한 미반응가스 흡수장치 그리고 제조된 AUC 슬러리를 여과 분리시키는 여과장치로 구성된다. 주 장치는 AUC 침전조와 침전물을 외부에서 순환시키는 순환펌프 및 반응가스의 흡수효율을 높이기 위한 가스흡수노즐 박스로 구성되어 있다. 가스흡수노즐 박스는 두개의 분리된 노즐로 되어 있으며, 각각 노즐로 $UO_2(NO_3)_2$ 용액과 CO_2 가 그리고 NH_3 와 압축공기를 주입한다. 미반응가스 흡수장치는 미반응가스의 1차 흡수를 위한 벤츨리형 세정기와 pall ring으로 충전된 2차 흡

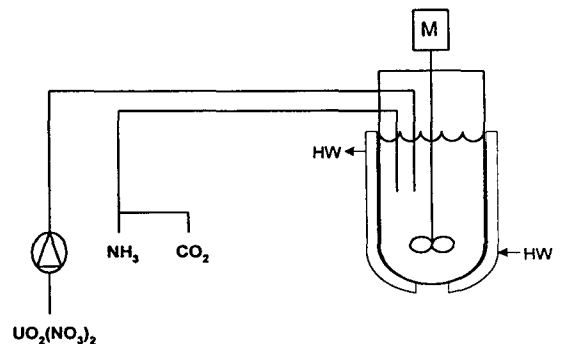


Fig. 2. Experimental apparatus for AUC precipitation by internal mixing method.

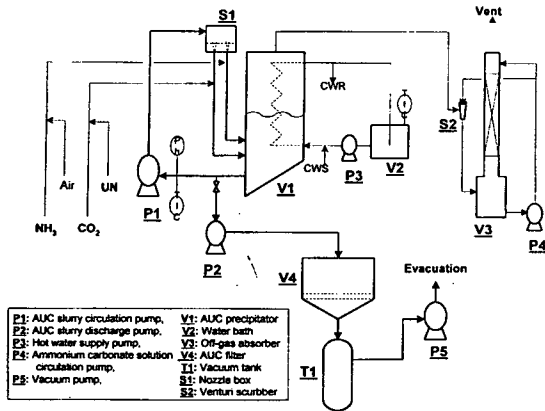


Fig. 3. Schematic diagram of the experimental apparatus for AUC precipitation by external circulation.

수탑으로 구성된다.

AUC 침전조 내부에 반응물의 가열과 냉각을 위하여 3/8" 스텐레스 304 L 튜브가 장착되었으며, 반응기는 아크릴 재질로 내부를 관찰할 수 있도록 제작되었다.

2.2. 실험 방법

실험에서 조업 순서는 Fig. 4와 같다. 일정량 증류수를 반응기에 주입하고 항온조에서 70°C로 유지된 온수를 반응기 내 장착된 튜브로 순환시키면서 외부 순환펌프를 작동시킨다. 이때 반응기내 증류수는 혼합노즐을 경유하면서 외부 순환되는데 노즐을 통해 먼저 탄산가스와 암모니아를 공급하여 반응기내 (NH₄)₂CO₃ 농도를 증가시킨다. 반응온도가 60°C, (NH₄)₂CO₃ 농도가 2 M 정도로

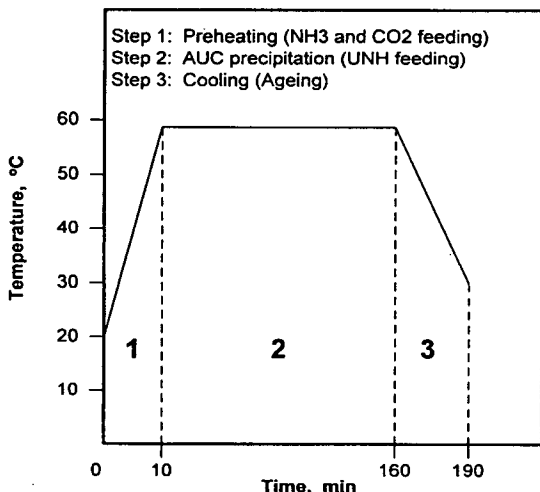


Fig. 4. Operation mode for AUC precipitation.

Table 1

Operation condition of AUC crystallization

	Initial feeding	Preheating AUC precipitation	Remarks
H ₂ O	v/3		
UO ₂ (NO ₃) ₂		2/3v	150 min feeding
CO ₂		2u	
NH ₃		4u	

v: total working volume, u: total uranium moles.

포화되었을 때 UO₂(NO₃)₂ 용액을 150분간 주입하면서 AUC 침전을 수행하였다. 침전이 끝나면 30°C로 냉각시키는데 이때 반응기 내 튜브 쪽으로 냉각수를 순환시킨다. 침전이 끝난 AUC 슬러리는 여과조로 이송되고 진공펌프를 이용하여 고액 분리 후 AUC 케이크의 세척과 빠른 건조를 위해 메탄올이 사용되었다. 침전이 진행되는 과정에 시료를 채취하기 위해 시간에 따른 침전조 내 우라늄 농도를 U.V로 분석하였으며, 마그마 밀도를 조사하였다. AUC 분말의 형상을 주사전자현미경으로 관찰하고 입도분석기로 입도분포를 분석하였다. 침전반응 동안 침전조에 주입되는 반응물은 Table 1과 같다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1. 혼합방법이 AUC 침전에 미치는 영향

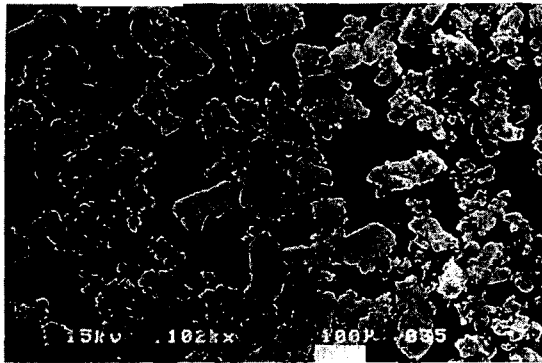
Table 2에 AUC 슬러리 혼합방법에 따른 AUC 침전 반응시 반응조건을 조사한 결과를 나타내었다.

외부 순환펌프를 이용할 때가 NH₃와 CO₂ 가스 주입량이 현저히 줄어들었는데 이것은 외부순환 시 슬러리가 노즐 박스에서 반응가스를 매우 미세한 기포로 형성시켜 높은 혼합상태를 유지시킴으로서 용액 내 흡수속도를 증진시킨 것으로 이해될 수 있다. Fig. 5는 침전반응이 종료된 후 침전물의 전자현미경 사진이다. 교반기를 이용하여 침전시킨 AUC 침전물의 입자는 구석과 모서리가 날카롭게 형성된 AUC의 전형적인 단사정 형태를 보여 주고 있고 심하게 응집되어 있다. 그러나 순환펌프를 이용한 경우 AUC 입자는 구석과 모서리가 마모된 매우 둥근 형태의 AUC 입자를 얻을 수 있었고, 또한 비록 군데군데 응집현상을 찾아 볼 수 있지만 거의 대부분 입자들이 하나의 독립된 형태를 갖고 있음을 알 수 있다. 일반적으로 침전반응시 응집을 일으킬 수 있는 요인으로는 용액 내 과포화도, 모액의 순환속도, 마그마 밀도, 그리고 입도의 크기 등으로 알려져 있다[11]. 그러므로 응집이 일어나는 현상을 보면 표면이 활성화된 작은 입자들[12]이 보다 큰 입자에 붙게될 때 모액의 순환속

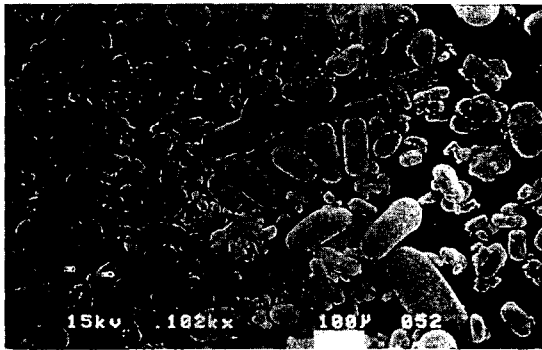
Table 2

Experiment data of AUC precipitation by internal and external mixing methods at reactor size of 1 l

Mixing type	RPM/flowrate (l/min)	Working volume (l)	U concen. (g/l)	Magma density (g/l)	Temp. °C	Feeding material, M			pH
						NH ₃ /U	CO ₂ /U	U	
Internal	1700/ -	0.5	140	93	60	16.0	32.0	0.39	8.3
External	3600/4	0.5	140	93	60	10.6	5.9	0.39	8.2

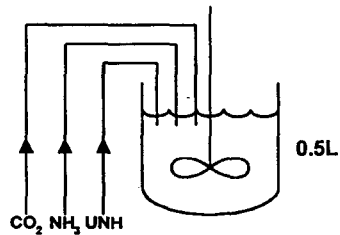


a)



b)

Internal Circulation Mode



External Circulation Mode

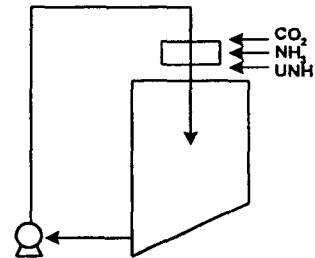


Fig. 5. SEM photographs for AUC powders obtained from different mixing methods. a) internal circulation method b) external circulation method.

도가 낮아 입자간 접촉시간이 길어지면 접촉면에서 영구적인 결합을 형성시키게 되고, 이때 용액내 과포화도가 높으면 결합이 일어난 지역은 오목하게 패인 형태로 되어 에너지가 가장 낮기 때문에 빠른 속도로 결정 성장이 진행되어 응집이 급격히 일어나며, 마그마 밀도가 높을 수록 응집속도가 증가될 수 있다. 일반적으로 용해도가 낮은 금속염의 mass precipitation 시에는 입도 크기가 거의 100 µm 이하로 유지하게 되며, 이로 인해 심한 응집현상이 나타나게 된다[13]. 이런 이유로 해서 교반기를 이용한 침전조에서 제조된 AUC 분말도 심한 응집현상을 나타내었다. 그러나 유사한 침전조건을 갖고 있으면서도 펌프에 의한 외부순환 시 AUC 입자가 응집되지 않은 둥근 입자 모양을 지니는 이유는 AUC 입자가

펌프 임펠러와 충돌이나 임펠러 주변에 형성되는 강한 난류에 의한 입자들 끼리의 충돌로 인해 입자들의 구석과 모서리가 마모되기 때문에 미세 입자가 붙어 응집되는 것이 불가능하고 또한 입자표면의 마모로 인해 입자들이 응집하려는 에너지를 낮춘 것으로 판단된다. 또한 (NH₄)₂CO₃ 용액에서 UO₂⁺² 이온의 용해도가 0.5~1 g/l로 비교적 높음으로 인해 침전 초기를 제외하고는 용액내 과포화도가 높지 않기 때문에 AUC의 응집현상을 낮출 수 있는 것으로 판단된다. 핵연료로서의 적합한 AUC 분말은 직접 압분이 가능하도록 유동성이 좋은 둥근 입자를 제조해야 하고, 또 용매의 결정 내 유입 등으로 인한 불순물 혼입 및 결정결합 등을 유발시키는 응집을 최소화하는 것이 대단히 중요하기 때문에 원심펌프에 의

한 AUC 슬러리의 혼합방법은 필수적이다.

3.2. 외부순환 침전조에서 AUC 침전특성 및 등근 입자의 제조특성

외부순환 펌프를 사용한 AUC 침전실험을 총 슬러리 부피 60 l인 파일럿 규모의 침전조에서 수행하였다. 침전반응이 진행되는 동안 우라늄 농도와 AUC 마그마 밀도 변화를 Fig. 6에 나타내었다. 그림을 보면 초기 침전조 내 우라늄 농도가 증가하며, 10 분일 때 20 g/l로 최대를 이루다가 급격하게 내려가서 침전이 종료되는 150 분까지는 거의 우라늄 농도가 일정하게 유지된다. 우라늄 농도 20 g/l에서 AUC의 1차 결정핵 생성이 일어나고 다시 결정성장에 의해 우라늄 농도는 급격히 낮아지는 것으로 해석할 수 있고 그 이후는 2차 결정핵들과 이것들의 결정성장에 의해 주입되는 우라늄 농도가 소모되어 가는 것으로 인식할 수 있다. 마그마 밀도의 경우 역시 1차 결정핵 생성과 결정성장이 일어나는 영역에서 급격한 상승을 나타내며, 그 이후 우라늄 용액의 주입량에 따라 선형으로 증가함을 보여주고 있다. Fig. 7에 석출과정 중 형성된 AUC 입자의 입자분포를 나타내었다.

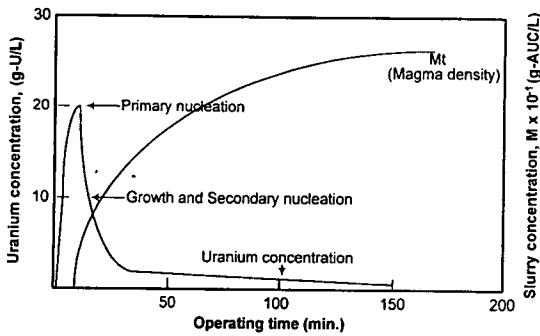


Fig. 6. Changes of uranium concentration and magma density in solution during AUC precipitation (U-400 g-U/l).

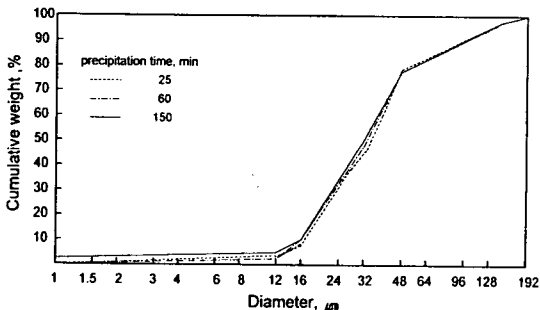


Fig. 7. Particle size distribution of AUC obtained during precipitation.

침전시간이 증가하여도 침전시간에 따른 평균 입자 크기와 분포도가 거의 변하지 않았다. 침전시간에 따라 채취된 AUC 시료에 대한 SEM 사진을 Fig. 8에 나타내었다. 침전초기 AUC 입자는 구석과 모서리가 나타나 있는 단사정형의 전형적인 AUC 결정형태를 보여주고 있다. 그러나 시간이 경과함에 따라 구석과 모서리가 사라져 침전 후기에 가면 매우 등근형으로 발전된 것을 볼 수 있다. 교반기를 사용한 침전의 경우 높은 임펠러 속도를 유지함에도 불구하고 AUC가 단사정형을 유지하는 것으로부터 AUC 입자(100 μm)가 단순히 교반기의 내부순환에 의해서 마모될 수 없음을 나타낸다. 일반적으로 금속염 입자가 교반기를 사용하는 결정화기에서

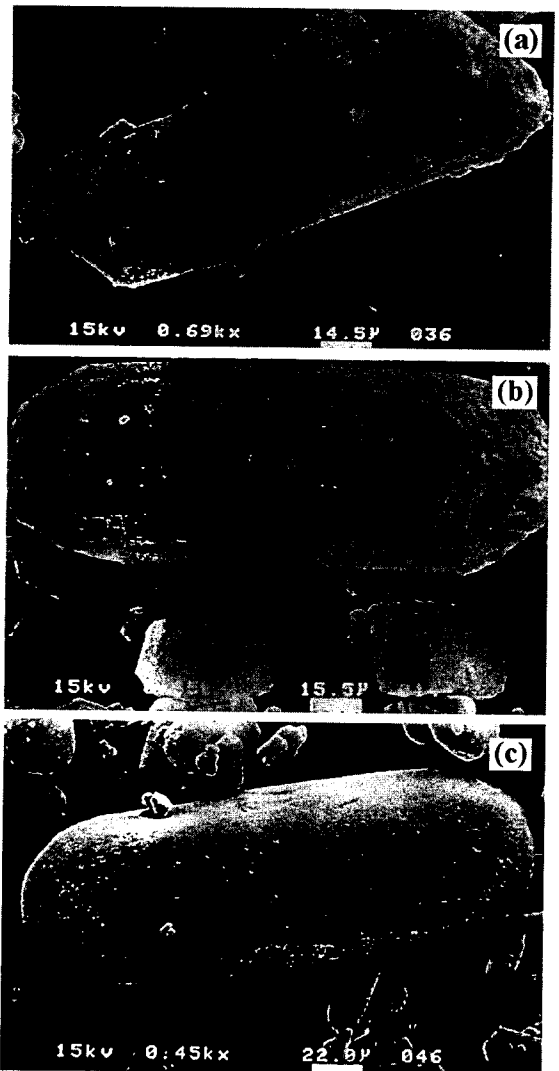


Fig. 8. Rounding mechanism of AUC particles [Precipitation stage: a)initial, b)intermediate, c) final].

둥근 모양이 되려면 입자 크기가 500~1000 μm 이상이어야 하는 것으로 보고되고 있다[14-16]. 그러므로 AUC 입자와 같이 미세한 입자는 침전조 내에서 입자간 충돌 및 교반기 임펠러와의 충돌에 의해서는 입자 마모가 일어나기 어려운 것으로 인식된다. 다시 말해 침전조 내 상대속도에 의해서는 입자를 마모시킬 정도의 충분한 에너지를 얻을 수 없음을 의미한다.

3.3. 마모현상

결정화 과정에서 입자가 마모되는 현상은 일반적으로 입자에 가해지는 충돌에너지와 입자의 경도, 항복강도 등의 물리적 특성에 따라 마멸(abrasion), 마쇄(attrition), 그리고 파쇄(fracture)로 구분 할 수 있다 [17]. 마멸과 마쇄는 둘 다 입자를 둥글게 하는데 기여 하지만 마멸은 보다 미세한 단편(fragment)이 마모되는 즉, 입자간 충돌에 의해 둥글게 되는 것으로 기대되고 마쇄는 이보다 큰 단편이 모입자에서 떨어져 나오는 것으로 주로 입자와 임펠러 혹은 입자와 결정화기 기벽간 충돌에 의해 일어날 것으로 기대된다. 그러므로 입자가 결정화 과정에서 충격에 의해 에너지를 얻고 이로 인해 입자의 구석과 모서리가 마모되고 둥근 입자로 변모해 가는 요인들을 보면

- 1) 입자와 결정화기 기벽간 충돌
- 2) 입자와 입자간 충돌
 - 결정화기 내에서 입자간 충돌
 - 펌프 임펠러 케이싱과 임펠러 날개 사이의 높은 유속에서 입자간 충돌
- 3) 입자와 펌프 임펠러간 충돌로 분류할 수 있다.

우선 입자와 결정화기 기벽간 충돌의 경우 결정화기 기벽에서는 유속이 낮아서 입자가 충분한 에너지를 받지 못할 것으로 예상되기 때문에 무시될 수 있고[18], 입자와 입자간 충돌의 경우 결정화기 내에서는 앞서 언

급된 교반기를 사용하는 경우와 큰 차이가 없을 것으로 기대한다. 그러나 펌프 임펠러와 케이싱 사이는 빠른 유속의 흐름이 있기 때문에 이 지역에서 입자는 충분한 운동에너지를 얻게되고 이에 입자 충돌로 인해 마모가 일어날 수 있을 것으로 기대한다. 특히 마그마 밀도가 증가할 수록 충돌 기회가 증가되기 때문에 침전 중기 이후 부터는 입자 마모의 주된 영역으로 판단된다. 한편 입자가 임펠러 날개에 부딪혀 마모될 수 있는데 이 경우는 주로 침전 초기나 사용되는 우라늄 농도가 낮은 경우 입자와 입자간의 충돌기회보다 임펠러와의 충돌 기회가 높을 때 쉽게 관찰될 수 있다. 그러나 입자와 임펠러와의 충돌의 경우 마모속도는 증가시킬 수 있지만 입자 표면에 강력한 에너지를 전달하는 과정에서 표면의 조도(roughness)가 증가되고 이로 인해 분말의 유동성을 낮추게 하여 최종적으로 UO₂ 소결체에 까지 영향을 주게 된다. 그러므로 입자 표면 특성에 영향을 주는 펌프 임펠러의 재질 선정은 대단히 중요하다. AUC 입자의 마모속도를 공정변수로 표현하면 식 (1)과 같다.

$$dn_p/dt \propto MtT_oU^2 \tag{1}$$

- 여기서 dn_p/dt : 모입자로부터 단편의 생성 속도
- Mt: 슬러리 총 질량
- T_o: 슬러리 회전율(turnover ratio)
- U: 임펠러 종단속도(tip velocity)

식 (1)로부터 결정화 과정중 슬러리 회전을, 마그마 밀도 및 펌프 내 유체의 유속을 증가시키면 입자의 마모속도가 증가한다는 것을 알 수 있다.

이러한 해석을 토대로 하여 실제 AUC 침전 결과를 적용해 보았다. Table 3에 AUC 침전조건 및 침전에 따른 입자 특성의 결과를 정리하였다. 시료 1, 2의 경우 용액의 부피 차로 인한 슬러리 회전을 차이 외에는 침전 조건들이 모두 같다. 슬러리 회전율이 0.67의 경우 3600 rpm으로 펌프 내 유속이 같더라도 AUC 입자는 둥글게

Table 3
Experiment data of AUC precipitation with working volumes of 0.5, 5, 30, 60 and 100 l

No.	Pump (rpm)	Dia. (cm)	max. flow (l)	Reactor volume (l)	Turn over ratio, T _o	U-Conc. g-U/l	Magma density (g/l)	Crystal shape	Size, μm			Surface character	Remark	Pump type
									Med.	Max.	C.V.			
1	3600	3	20	0.5	40	140	90	rounded	20	70	0.47	rough	a, b	magnetic
2	3600	3	20	30	0.67	140	90	original	-	-	-	-	a	magnetic
3	1700	5	20	5	4	140	90	rounded	30	90	0.3	rough	b, c	centrifugal
4	3600	3	20	5	4	140	90	rounded	25	80	0.45	rough	-	magnetic
5	3600	10	180	60	3	280	185	rounded	28	85	0.52	rough	c	magnetic
6	1700	10	120	60	2	400	267	rounded	33	90	0.3	smooth	b	centrifugal
7	1700	12	220	100	2	400	267	rounded	36	90	0.39	smooth	c	centrifugal

Comparison of turn over ratio (a), of pump speed (b) and of magma density (c).

되지 않았다. 이것은 펌프 내에서 비록 AUC 입자의 구석과 모서리가 마모되더라도 슬러리 회전율이 낮음으로 인해 계속 마모되는 속도보다 AUC 입자가 성장하는 속도가 빠르기 때문에 AUC 입자는 마모되지 않는 원래의 결정 모양인 단사정형을 나타내는 것으로 판단된다. 반면에 상대적으로 슬러리 회전율이 높은 조건인 시료 1의 경우 매우 등근 모양의 AUC 입자를 보여주고 있다. 다음은 펌프 유속에 따른 AUC 입자의 마모 영향으로 시료 3과 4를 보면 기타 침전조건들을 일정하게 유지한 상태에서 펌프의 회전수를 달리했을 경우 두 경우 모두 AUC는 등근 입자로 제조되었으나 펌프 회전수가 큰 경우는 평균크기, 최대크기는 줄어들었고 입도분포는 넓어졌다. 이것은 펌프의 회전수에 따른 펌프 내 유속이 증가하여 마모속도가 빨라진 것으로 판단할 수 있다. 마그나 밀도의 영향은 시료 3과 6의 AUC 표면 특성을 보여주는 전자현미경 사진 Fig. 9을 비교하면 쉽게 판단할 수 있다. 앞서 언급된 바와 같이 침전과정 중 마그나 밀도가 증가하면 입자가 마모되는 현상은 임펠러와의 충돌에서 입자끼리의 충돌로 전환될 것으로 예측되었다. 그러므로 시료 3과 같이 사용되는 우라늄 농도가 낮을수록 침전 후기까지 AUC 입자 마모는 임펠러의 영향을

받게되어 입자 표면은 매우 거칠게 되며 오목하게 패인 형태를 나타내는 것으로 볼 수 있다. 입자 크기의 영향을 보면 식 (2)에서 입도가 클 수록 충격에너지와 마모 속도가 증가함을 알 수 있다.

$$E \propto \rho K_v D_L^3 (r \cdot N)^2 \tag{2}$$

- 여기서 E: 충격 에너지
- ρ: 입자 밀도
- K_v: 부피 형상 인자
- D_L: 입자의 지름
- r: 임펠러 지름
- N: 임펠러 회전속도

Fig. 10을 보면 입자가 클 수록 매우 등글게 변해있지만 입도가 적을 수록 AUC 원래의 결정모양을 지니고 있음을 볼 수 있다. 일반적으로 입자가 충격을 받으면 응력에 의해 입자 표면에 변형이 오게되고, 이로 인해 전위(dislocation) 같은 결함이 생성되면서 이 지역의 에너지 준위는 높아진다[19]. 이것은 입자 크기가 클 수록, 충돌량과 충돌횟수가 증가할 수록 그 정도가 증가하게 된다. Kim과 Choi 등[20]은 AUC 침전과정 중 입도 크기에 따른 열분해 활성화에너지 변화로부터 충격에너지의 정도를 예측하였는데 입자가 클 수록 그리고 충돌 횟수가 증가할 수록 활성화에너지는 감소하였다. Kim과 Choi 등은 또한 AUC 침전의 평균 입도 크기인 30 μm 이상이 이와 같은 영향을 받는 것으로 보고하였는데 이는 본 연구결과와 일치한다. 다음은 AUC 입자가 등글게되는 과정에서 입자가 얻은 충격에너지를 이완하는 방법에 따라 표면 특성에 미치는 영향을 보면 첫째로 AUC 표면에 에너지가 흡수되어 변형된 전위 site는 침전 과정 중 화학포텐셜이 식 (3)과 같이 증가하고[21]

$$\Delta\mu_d = f\Omega \pi d^3 \rho_c V_R^2 / 12 V \tag{3}$$

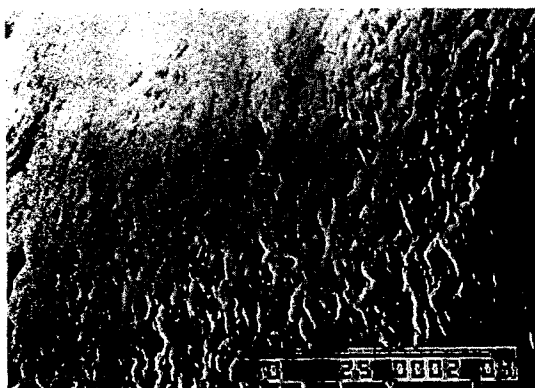
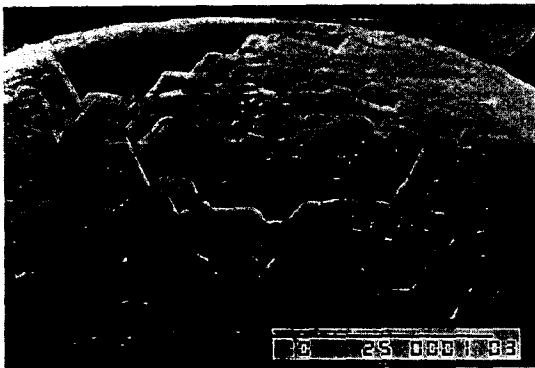


Fig. 9. Surface character of AUC particle with uranium concentration (upper: 140 g-U/l, below: 400 g-U/l).

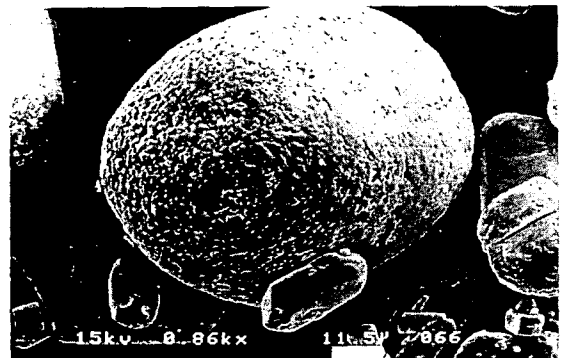


Fig. 10. SEM photograph of AUC particles.

- 여기서 V: 입자 부피
- d: 입자 지름
- ρ : 입자 밀도
- Ω : 입자 1 개당 분자 부피
- V_k : 상대 속도
- f: 충돌에너지 흡수분율

용액 내 평형 농도보다 높아져 충돌점은 용해가 쉽게 일어나게 된다. 이와 같이 용해는 입자 표면에 etch-pit 을 형성하게 된다. Fig. 11은 etch-pit의 깊이와 폭은 입자의 충돌량과 횟수에 비례함을 보여 주는 전형적인 그림으로 V_i 는 전위가 없는 완전한 결정의 용해속도를 의미하고 전위가 존재하는 지역에서의 용해에서 V_d 는 깊이, V_s 는 폭으로 발전되는 속도를 나타내고 있다. Fig. 12는 AUC 입자 하나의 표면 사진으로 a)는 평탄면, b)는 모서리면 c)는 구석면을 보여주고 있다. 평탄면은 충돌횟수가 적기 때문에 사진에서 보는바와 같이 etch-pit 형상을 분명히 볼 수 있고 이 보다 충돌 횟수가 많은 모서리면은 상당히 많은 etch-pit을 볼 수 있으며 그 다음 구석면은 충돌횟수가 가장 많은 면으로 etch-pit의 깊이와 폭도 넓고 깊음을 볼 수 있다. 이와 같은 현상으로 입자는 둥글게될 수 있고 입자와 입자간 충돌이 이와 같은 현상에 큰 영향을 줄 것으로 기대된다.

또 하나의 가능한 입자를 둥글게 제조하는 기구로 충격을 받은 입자 표면에 소성 변형을 일으켜 균열이 형성된다면 입자 표면이 깨어지기 쉽기 때문에 이로부터 조그만 조각들이 떨어져 나가면서 입자가 둥글게될 수 있는 균열형성기구이다.

Fig. 8을 보면 침전 초기 AUC 입자의 표면에 균열이 존재함을 볼 수 있고 평탄면은 거의 균열을 발견할 수 없으며, 모서리면보다 구석면이 훨씬 균열이 크게 발달되어 있다. 침전 중기에서는 모서리면의 균열 크기만큼 마모되어 졌음을 볼 수 있고 이와 같이 균열 크기만큼 마모된 현상은 구석면에서도 쉽게 관찰할 수 있다. AUC 입자의 마모 현상을 종합하면 다음과 같다. AUC 표면의 조도는 구석과 모서리에 집중되어 있고, 마그마 밀도가 낮은 침전 초기는 입자와 임펠러의 충돌로 인해 균열 형성이 우세할 것으로 예상되고 입자가 받는 충돌

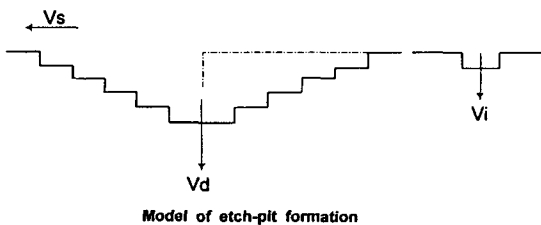


Fig. 11. Dissolution at dislocation site.

에너지의 크기는 입자표면의 균열 크기를 결정하며, 균열 크기는 다시 입자 표면에서 떨어져 나오는 단편의 크기를 결정짓기 때문에 표면의 조도는 입자에 가해지는 에너지와 충격 횟수에 비례한다. 침전 후기 마그마 밀도가 높은 경우에는 주로 입자들의 충돌로 입자가 둥글게 되는 과정이 진행될 것으로 추정되는 etch-pit 형성이 우세할 것으로 예상된다. 핵연료 품질 요건에 일치하는 AUC 제조를 위해서는 둥근 AUC 제조뿐만 아니라 표면

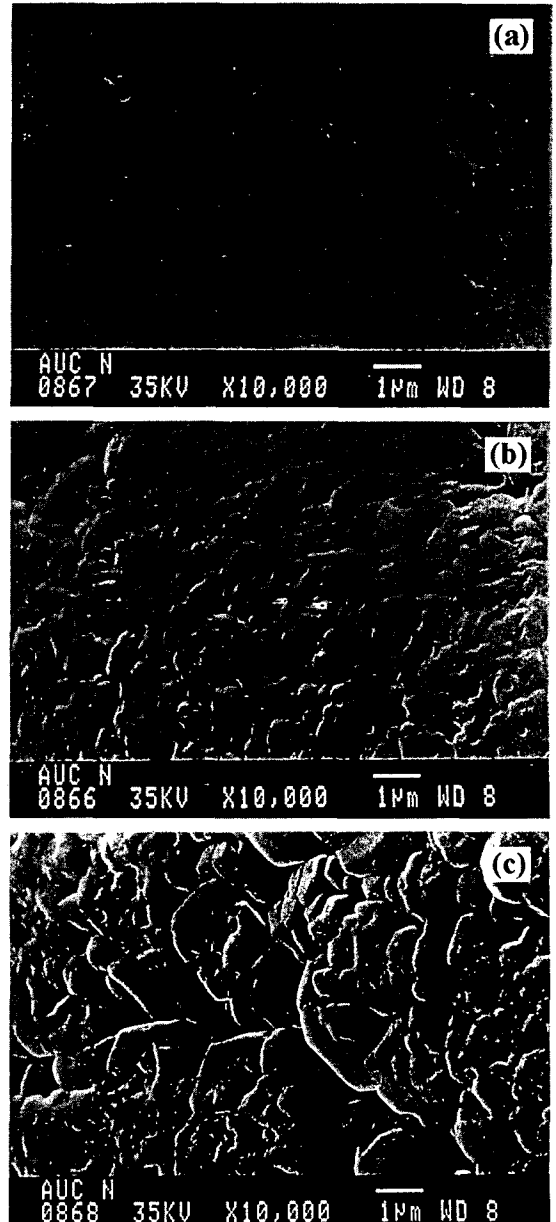


Fig. 12. SEM photographs of located sites on the AUC surface [a]: flat, b): edge, c): corner].

조도가 잘 제어된 AUC 제조가 중요하기 때문에 입자에 가해지는 에너지를 낮추면서 마모 속도를 증가시켜야 한다. 이를 위해 AUC 침전시 마그마 밀도가 높아야 하고 슬러리 회전율은 적어도, 커도 안 되는 매우 적절히 회전시켜야 하며, 특히 AUC 입자 표면에 손상을 줄 수 있는 임펠러의 재질 선정은 대단히 중요하다. 가능한 한 임펠러의 경도를 낮추고 마찰력이 적은 재질의 선정이 중요한데 현재 제시된 조건으로 보면 우라늄 농도 400 g-U/l, 회전율은 약 2, 그리고 임펠러 재질은 폴리프로필렌이 적합한 것으로 나타났다.

4. 결 론

1) AUC 입자 모양을 둥근 형태로 제조하기 위한 실험 결과 프로펠러를 이용한 내부순환 경우는 제조가 불가능하였으나, 원심펌프를 이용한 외부순환의 경우에는 제조가 가능하였다.

2) AUC 입자가 둥글게되는 속도는 다음과 같이 마그마 밀도, 슬러리 회전율 및 펌프 유속에 비례하였으며, 실험 결과와 정성적으로 일치하였다.

$$dn_p/dt = M_i \cdot T_o \cdot U^2$$

3) AUC 입자의 표면특성에 영향을 주는 두 개의 기구로는 침전 초기 입자와 임펠러의 충돌에 의해 AUC 표면에 균열이 발생하면서, AUC 입자의 모서리와 구석이 마모되는 균열형성기구와 침전 후기 입자들 간의 충돌에 의해 AUC 표면에 etch-pit이 형성되면서 모서리와 구석이 마모되는 etch-pit 형성기구를 제시할 수 있다.

참 고 문 헌

- [1] 원자력 진흥 종합계획, 과학기술처(1997).
- [2] S.G. Brandberg, Nuclear Technology 18 (1973) 177.
- [3] P.A. Haas, Nuclear Technology 81 (1988) 393.
- [4] J.S. Wacklington, L.F. Raven and G. Thorpe, Br. Nucl. Energy Soc. 18 (1979) 283.
- [5] 김병구, 장인순, 황성태, 박진호, 김응호, 박장진, 최청송, 화학공업과 기술 9(5) (1991) 373.
- [6] H. Assmann and W. Doerr, Ceramic powders, Material Science Monographs 16, Elsevier (1983) 707.
- [7] H. Assmann and H. Bairiot, IAEA Tech. Report Ser. No. 221 (1983) 149.
- [8] I.S. Chang, Proceedings of the 2nd Korea-Japan Symposium on separation Technology, Seoul (1990) 519.
- [9] E. Brandau and W. Doerr, Trans. Am. Nucl. Soc. 3 (1979) 148.
- [10] Y.M. Pan, C.B. Ma and N.N. Hsu, J. Nucl. Mater. 99 (1981) 135.
- [11] R. David, P. Marchal, J.P. Klein and J. Villermaux, Chem. Eng. Sci. 46(1) (1991) 205.
- [12] N.S. Tavaré, M.B. Shah and J. Garside, Powder Technology, 44 (1985) 13.
- [13] R. Zumstein and R.W. Rousseau, Chem. Eng. Sci. 44(10) (1989) 2149.
- [14] K. Toyokura, M. Uchiyama, I. Hirasawa and M. Kawai, Int. Chem. Eng. 21(2) (1981) 269.
- [15] A. Scrutton, P.A.M. Grootsholten and E.J. De Jong, Trans. IChemE, 60 (1982) 345.
- [16] P.A.M. Grootsholten, B.G.M. De Leer, E.J. De Jong and C.J. Asselbergs, AlChE Journal 28(5) (1982) 728.
- [17] W.J.B. Van Den Bergh and B. Scarlett, Powder Technology 49 (1987) 277.
- [18] T.W. Evans, G. Margolis and A.F. Sarofim, AIChEJ. 20 (1974) 950.
- [19] B. Mazzarotta, Chem. Eng. Sci. 47(12) (1992) 3105.
- [20] C.S. Choi, J.H. Park, E.H. Kim, F.S. Shin and I.S. Chang, J. Nucl., Mater. 153 (1988) 148.
- [21] M.A. Belyshev and A.A. Chernov, Industrial crystallization 81 (1982) 315.