

UO₂(NO₃)₂ 용액으로 부터 Ammonium Uranyl Carbonate 제조

김응호 · 김형수* · 이규암* · 유재형 · 최청송**

한국원자력 연구소

*한국원전연료 주식회사

**서강대학교, 화학공학과

(1997년 3월 13일 접수)

A Precipitation of Ammonium Uranyl Carbonate from Uranyl Nitrate Solution

Eung-Ho Kim, Hyung-Soo Kim*, Gue-Arm Lee*
Jae-Hyung Yoo and Cheong-Song Choi**

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

*Korea Nuclear Fuel Co., Taejon 305-353, Korea

**Sogang University, C.P.O. BOX 1142, Seoul, Korea

(Received March 13, 1997)

요 약

UO₂(NO₃)₂와 (NH₄)₂CO₃와의 반응에 의해 AUC(Ammonium Uranyl Carbonate)가 제조되고 그리고 AUC 제조 조건에 따라 침전물의 특성이 조사되었다. 이렇게 얻어진 최적침전 조건으로 부터 둥근 AUC 입자를 제조하기위해 서로 다른 침전 방법들이 본 연구에 적용 되었다. 그 결과 4종류의 침전물이 제조되었고 각각 침전물들은 전자현미경, X-ray, IR 그리고 열분석에 의해 결정구조와 성분들이 분석 되었다. 이 결과 입자의 결정 외형지도가 제시되었다. Monoclinic 결정구조를 지니는 AUC는 (NH₄)₂CO₃/UO₂(NO₃)₂의 몰비가 5 이상일때 제조될 수 있었다. AUC가 침전되는 과정에서 AUC입자의 구형에 영향을 주는 구형화 기구(mechanism) 및 침전조건들이 조사되었다. 둥근 AUC입자는 혼합기를 이용한 내부혼합으로 제조될 수 없었으나 펌프를 이용한 외부순환식 제조가 가능했다.

ABSTRACT

Studies of preparation condition and characteristics of AUC (ammonium uranyl carbonate) were carried out to optimize AUC process with different reactor sizes and precipitation methods. As results, four types of precipitates with different chemical compositions and morphologies were obtained from the reaction of (NH₄)₂CO₃ with UO₂(NO₃)₂ solution. A phase diagram has been made, and crystal structure and chemical composition of each phase have been characterized by using SEM, X-ray, IR and thermal analysis. It was found that ammonium uranyl carbonate, (NH₄)₄UO₂(CO₃)₃ with monoclinic crystal morphology could be synthesized when the mole ratio of (NH₄)₂CO₃/UO₂(NO₃)₂ in the solution was higher than 5. Also, a mechanism and a precipitating condition on rounding of the AUC particle were examined in the course of the AUC precipitation. The rounding of the AUC particle was possible only by external circulation using pump, not by internal circulation using agitator.

Key words : Precipitation, Ammonium uranyl carbonate, UO₂(NO₃)₂, Ammonium carbonate

1. 서 론

핵연료 UO₂ 분말을 제조하는 공정으로 크게 습식과 건식공정이 개발되어 왔다.¹⁻³⁾ 습식공정으로 현재 상용화되어 널리 이용되고 있는 공정으로는 ADU

(ammonium di-uranate) 공정¹⁾과 AUC(ammonium uranyl carbonate) 공정²⁾이 있고 건식공정은 영국이 개발한 IDR(integral dry route) 공정³⁾과 그 유사공정들이 있다. 건식공정의 경우 경수로(PWR, pressurized water reactor) 핵연료 제조에만 가능하고 습식공정중

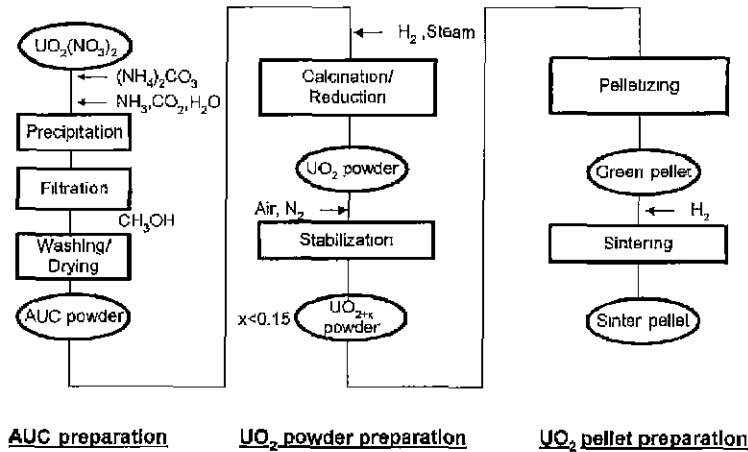


Fig. 1. Block diagram for UO₂ pellet preparation through AUC process.

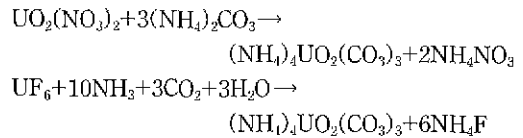
ADU 공정은 현재 캐나다를 중심으로 중수로(PHWR, pressurized heavy reactor) 핵연료 제조에 적합하도록 공정이 계속 개선되고 있다. 이중에 AUC 공정은 상용 규모로 중·경수로 핵연료 모듈을 제조할 수 있다.

AUC 공정으로부터 핵연료 UO₂ 소결체를 제조하는 상용공정의 공정도는 Fig. 1과 같다. 제조 과정을 보면 UF₆나 UO₂(NO₃)₂ 용액 과 NH₃, CO₂, H₂O를 반응시켜 AUC 침전물을 제조하고 다시 여과, 세척, 건조를 거쳐 건조된 AUC 분말은 유동층반응기(fluidized bed reactor)에 주입되며 스팀과 수소분위기에서 하소와 환원반응을 거쳐 UO₂ 분말이 제조된다.⁴⁵⁾ 이렇게 제조된 UO₂는 공기중에서 매우 불안정하여 UO₂⁺²로 산화되려는 경향이 있기 때문에 UO₂ 입자의 표면을 부분 산화시켜 UO₂ 분말을 안정화(stabilization)시키는 공정을 거치고 나면 대기중에서도 안정한 hyperstoichiometric UO₂ (UO_{2+x}, x<0.15)분말을 얻게 되며 이를 다시 압분, 소결하여 UO₂ 소결체를 얻게 된다.⁶⁾

AUC 분말은 입경크기가 매우 커서 핵연료 분말을 제조하는 다른 공정들에 비해 공정부산물(NH₄F, NH₃, NO₃)들의 흡착이 적기 때문에 이로 인해 불순물 함량이 매우 낮다.⁷⁾ 또한 AUC 분말의 특성으로 둥근형의 UO₂ 분말이 제조되기 때문에 분말의 유동성이 매우 양호하며 분말을 압분 소결할 시 내부 윤활제를 사용하지 않는 등 가공 전처리 공정(precompacting, milling, granulation)을 생략할 수 있다.⁸⁾

핵연료 UO₂ 분말을 제조하는 다른 공정들에 비해 AUC 공정이 지니고 있는 여러 가지 장점들로 인해 우리나라에서는 80년초에 핵연료 국산화를 위해 AUC 공정을 채택하였으며 연구개발에 성공한 이래 현재 국내 전 원자력발전소 총 14기(중수로용: 월성(3), 경수로용: 고리(4), 영광(4), 울진(3))에 국산 핵연료를 전량 공급

중에 있다. 일반적으로 AUC 분말은 다음과 같은 화학 반응식들에 의해 제조된다.



여기서 (NH₄)₂CO₃ 대신 침전반응물로서 가스를 사용하는 경우 NH₃, CO₂ 그리고 H₂O가 요구된다. 그러나 상업적 AUC 분말 제조에 관한 조업 조건이 잘 알려져 있음에도 불구하고 아직까지 보다 학술적이고 체계적인 분말 제조 조건이 제시되고 있지 못하고 있다. 이런 이유로 해서 분말 사양에 만족시키지 못하고 재순환되는 경우가 자주 발생하게 된다. 본 연구에서는 AUC 제조 조건과 AUC 분말 특성과의 상호관계가 매우 포괄적으로 조사되고, 이에 따라 최적 AUC 분말의 제조 조건을 제시하고자 했다. 특히 AUC 공정의 최대 장점으로서 UO₂ 분말의 직접 압분은 둥근 AUC 입자로부터 얻어지기 때문에 본 연구에서는 둥근 AUC 입자 제조에 영향을 주는 침전조건들도 함께 조사되었다.

2. 실 험

2.1. 시약

본 연구에 사용된 우라늄 용액은 UO₂(NO₃)₂ 용액으로서 한국원자력연구소 변환 공정에서 제조되는 용액을 사용하였다. 본 연구에서 사용되는 우라늄 농도는 1.68 몰 농도(M)이고, AUC 입자를 제조하기 위해 사용된 침전조제로서 (NH₄)₂CO₃와 NH₃ 및 CO₂ 가스를 각각 사용하였다. (NH₄)₂CO₃는 시약급이 NH₃와 CO₂는 고순도 가스를 사용하였다.

2.2. 실험장치와 방법

실험은 크게 2가지 방법으로 수행하였다. 우선 AUC 침전조건이 AUC 분말 특성에 미치는 영향을 먼저 조사하고 다음에 이들 조건에 의거 실제 침전반응기에서 둥근 AUC 입자제조에 미치는 영향을 조사하였다.

2.2.1. AUC 침전 조건

AUC 침전조건을 조사하기 위해 사용된 시약으로서 UO₂(NO₃)₂와 (NH₄)₂CO₃를 사용하였다. 침전반응은 회분식으로 수행되며 반응물 부피는 1회분당 50 ml, 반응온도는 60°C이다. 반응기 내 초기 농도로서 UO₂(NO₃)₂는 0.042-0.252M, 그리고 (NH₄)₂CO₃는 0.417~1.80M 범위를 사용하였다. 실험장치는 100 ml pyrex 반응기로서 외부자켓으로 항온조에서 일정한 온도로 유지된 온수를 공급하며 AUC 침전물의 혼합은 magnetic stirring 으로 수행되었다. 그리고 실험장치는 Fig. 2의 internal mixing시의 장치 개념과 유사하다. 반응기에 일정량의 증류수를 넣고 반응온도 60°C가 유지되면 침전반응에 필요로 되는 농도가 유지될 수 있도록 적당량의 UO₂(NO₃)₂ 용액과 (NH₄)₂CO₃ 입자를 주입한다. 1시간 동안 반응시킨후 상온으로 냉각시키고 필터로 여과한 후 건조된 분말의 특성을 일련의 분석기를 통해 분석하였다.

2.2.2. 둥근 AUC 분말 제조

AUC 제조를 위한 침전조로서 NH₃와 CO₂ 가스를 사용하였다. 반응온도는 역시 60°C 이며 반응물 용적은 500 ml이다. AUC 침전조의 Slurry 혼합방법으로 propeller를 이용한 내부혼합(internal mixing)과 pump 를 이용한 외부순환(external circulation) 방식을 사용하였다. 각각의 반응장치는 Fig. 2와 같다. 두 반응기 모두 반응기 크기는 1 l로서 반응기 외부 자켓으로 항온조에서 70°C 온수가 공급되고, UO₂(NO₃)₂ 용액은 metering pump 을 통해 반응가스와 함께 침전조로 공급된다. 특히 외부순환의 경우 침전조 외부에 장착된 펌프를 통해 AUC Slurry 가

순환되며 외부순환관에 반응가스의 흡수 효율을 높이기 위해 가스흡수 노즐이 설치되어 있다. 그리고 여기로 반응가스인 NH₃와 CO₂를 주입하였다.

그림을 보면 가스 흡수 노즐 상자는 두 개의 분리된 노즐로 되어 있으며 각각 노즐로 UO₂(NO₃)₂ 용액과 CO₂가 그리고 NH₃와 공기를 주입한다. 반응기는 원통형으로 pyrex로 제작되었다. 일정량 증류수를 반응기에 주입하고 항온조에서 70°C로 유지된 온수를 반응기 외부 자켓으로 순환시키면서 반응기 내로 탄산가스와 암모니아를 공급하여 반응기내 (NH₄)₂CO₃ 농도를 증가시킨다. 반응온도가 60°C에서 (NH₄)₂CO₃ 농도가 2M 정도로 포화되었을 시 UO₂(NO₃)₂ 용액을 150분간 주입하면서 AUC 침전을 수행하였다. 침전이 끝난 AUC slurry는 30°C로 냉각시켜서 여과조에서 진공펌프를 이용하여 고액분리 후 AUC cake의 세척과 빠른 건조를 위해 메탄올이 사용되었다. 침전이 진행되는 과정에 시료를 채취하여 침전시간에 따른 침전조 내 우라늄 농도 및 magma density를 조사하였고, AUC 분말의 전자 현미경 관찰 및 입도측정 등을 수행하였다.

2.3. 분석

본연구에 사용된 기기로서 AUC 입자 외형을 관찰하기 위해 SEM(JEOL 714, Japan) 그리고 제조된 침전물의 성분 및 lattice structure을 조사기 위해 X-ray(Rigaku Max/3c, Japan)가 사용되었다. 또 침전물의 구성성분은 IR(Beckman, USA) 과 Thermal analyzer(TG-DTA; Setram 98, France)을 이용하여 조사되었다. 그리고 AUC 입도는 Granulometry 715(Cilas, France)로 측정되었다.

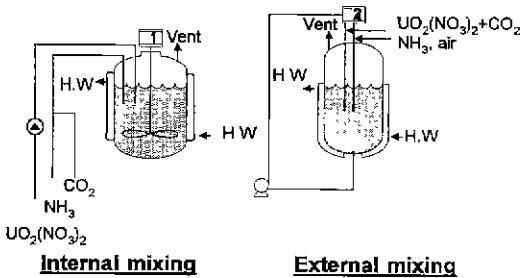
3. 결과 및 고찰

3.1. AUC 침전 조건

3.1.1. 침전물 제조

UO₂(NO₃)₂와 (NH₄)₂CO₃ 농도에 따라 침전외형(precipitate morphology)이 서로 다른 침전물들이 제조되었다. 각 침전물들을 외형별로 구별하여 정리하면 Fig. 3과 같다. 그림을 보면 UO₂(NO₃)₂와 (NH₄)₂CO₃ 농도에 따라 5개의 상이 존재하는데 region "V"는 불포화영역으로 침전물이 형성되지 않는 영역이다.

침전물들의 생성조건을 보면 region I의 경우 (NH₄)₂CO₃/UO₂(NO₃)₂ 용액의 몰비가 5이상 이며 region II, region III, 그리고 region IV 에서 생성되는 조건들을 각각 약 4.5, 4, 3.5 이상의 순이었다. 각 침전물들이 제조되는 영역들의 용액 중 pH는 region I의 경우 >7.6, region II는 7.3~7.5, region III은 7.0~7.3 그리고 re-



1) Agitator 2) Gas mixing box
H.W = Hot water
Fig. 2. Schematic diagrams of the experimental apparatuses for AUC precipitation. (a: internal mixing using agitator, b: external mixing using pump)

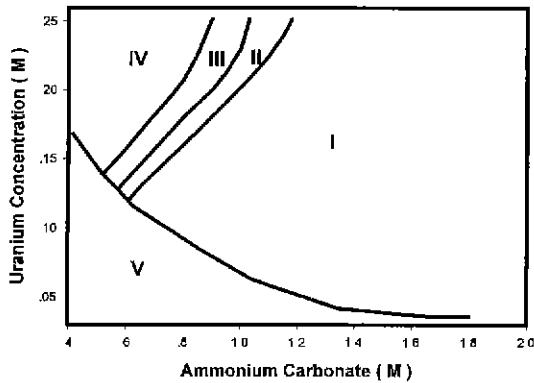


Fig. 3. Morphology diagram of precipitates produced from different preparation conditions.

gion IV에서는 4.0 이하 이었다. pH가 낮아져 가는 이유는 용액중 일정한 $UO_2(NO_3)_2$ 농도에 비해 $(NH_4)_2CO_3$ 농도가 낮아지기 때문으로 해석할 수 있다.

각 영역에서 제조된 침전물의 외형(morphology)을 보여주는 전자 현미경사진은 Fig. 4와 같다. $(NH_4)_2CO_3/UO_2(NO_3)_2$ 의 mole 비를 감소시킴에 따라 침전물의 외형은 monoclinic(region I)에서 needle like(region II) 그리고 flake(region III)로 변해가면서 최종적으로 irregular(region IV)한 형태로 까지 진행되었다.

3.1.2. 침전물의 특성분석

앞에서와 같이 제조된 침전물들의 화학적 및 구조적 특성을 조사하기 위해 X-ray, IR 및 열분석이 사용되었다. X-ray 결과는 Fig. 5와 같다. 우선 region I과 region IV의 침전물들은 결정성을 보여 주고 있는 반면 region II와 region III는 거의 무정형에 가깝게 나타났다. X-ray 분석결과 region I은 monoclinic type (NH_4), $UO_2(CO_3)_3$ ⁹⁾로 region IV는 orthorhombic type의 carbonate가 존재하지 않는 ammonium uranate($3UO_3 \cdot NH_3 \cdot 5H_2O$)¹⁰⁾로 확인되었다.

IR spectrum의 결과는 Fig. 6에 나타내었다. region I의 IR spectrum 결과를 보면 1410, 1440, 1880, 2850 그리고 3200 cm^{-1} 에서 NH_4^+ absorption band 가 나타나고, 690, 730, 850, 1060 그리고 1520 cm^{-1} 에 CO_3^{2-} absorption band 들이 끝으로 920 cm^{-1} 에서 uranyl group band가 나타나는 전형적인 AUC¹¹⁾의 IR spectrum을 보여주고 있다. 그러나 $(NH_4)_2CO_3/UO_2(NO_3)_2$ mole 비가 감소함에 따라 CO_3^{2-} , NH_4^+ 의 vibration peak 는 감소하면서 H_2O 와 hydroxyl ion의 vibration frequency를 나타내는 3600 cm^{-1} 에서는 세롭게 peak가 발생되고 계속 증가되고 있다. region IV의 침전물의 경우 CO_3^{2-} 를 나타내는 vibration peak는 더 이상 관찰할 수 없는 반면 1630과 3500 cm^{-1} 에서 H-O-H와 H_2O/OH vibration mode 가 세롭게 나타나서 점점 증가하고 있다. region IV의 침전물 역시 이전의 Stuart¹²⁾ 나 김

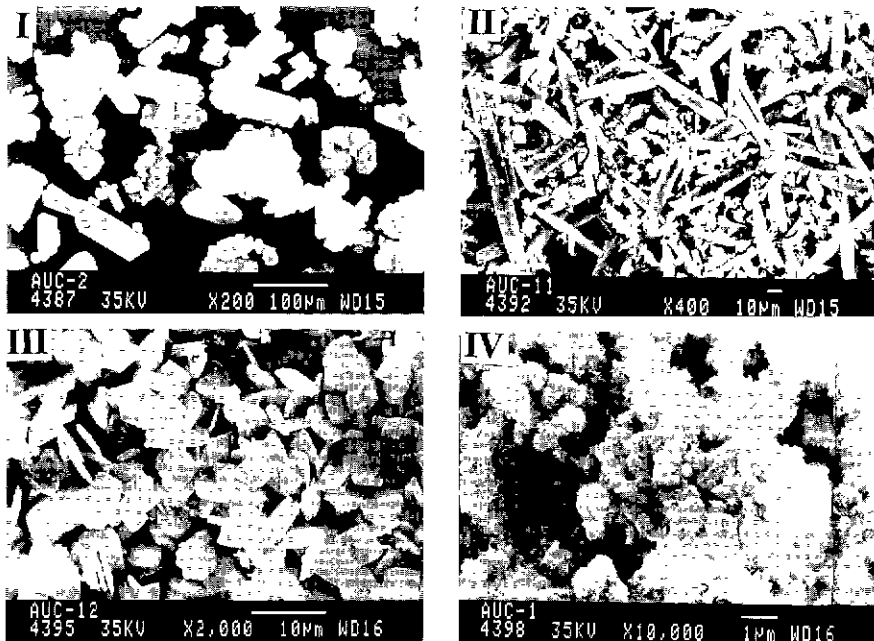


Fig. 4. SEM photographs of precipitates obtained from different preparation conditions. (symbol I,II,III and IV represent precipitates obtained from each region in Fig. 3)

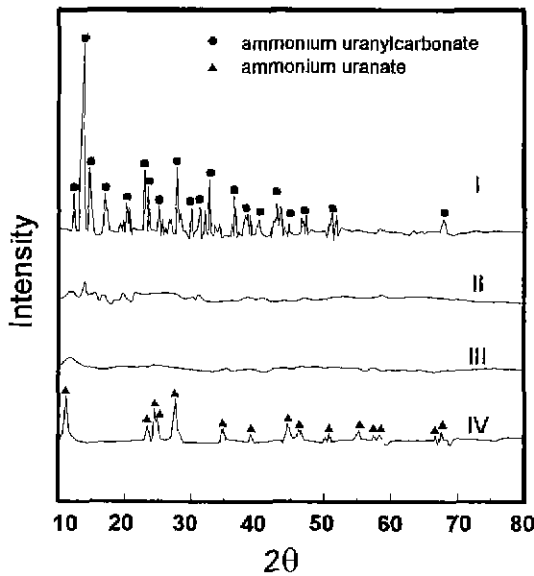


Fig. 5. X-ray diffraction patterns for each precipitate.

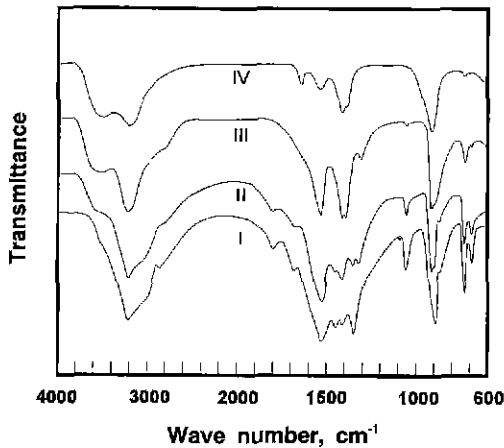


Fig. 6. Infrared spectrums for each precipitate.

등¹³⁾에 의해 밝혀진 ammonium uranate 의 전형적인 IR spectrum 과 차이가 없으며 X-ray 결과와도 일치하고 있다. 그러므로 region I과 IV의 침전물들을 X-ray 및 IR 결과로 부터 각각 AUC 및 ammonium-uranate 로 확인될 수 있고 region II와 III 침전물들은 region I 와 IV 구조들 사이의 전이상태로 해석될 수 있다.

각 region 에서 보여진 침전물들의 수소분위기 하에서 DTA 결과는 Fig. 7과 같다. 모든 침전물들은 300°C 이하에서 흡열반응을 보이고 300°C 이상에서는 두 개의 발열 반응이 공통적으로 따라온다. 여기서 흡열반응은 AUC 에서 NH₃와 CO₂ 그리고 H₂O가 배소되는 과정이고 이어 두 개의 발열반응은 각각 UO₃가 U₃O₈로 그리고 U₃O₈이 최종

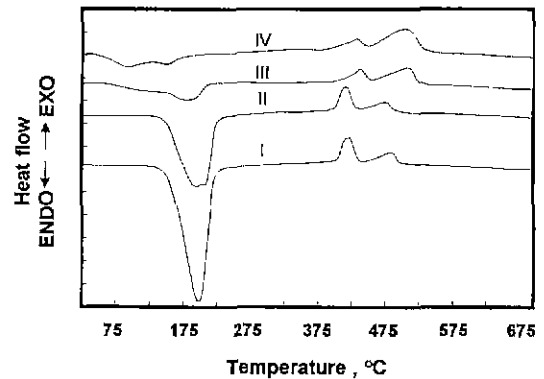


Fig. 7. DTA curves for each precipitate.

적으로 UO₂로 환원되어 가는 과정으로 해석할 수 있다. 이것은 김 등¹⁴⁾의 이전 연구에서 밝혀진 바 있다. 본 연구는 300°C 이하 흡열반응이 각 침전에 따라 일어나는 다양한 현상에 초점이 맞추어졌는데 Fig. 7를 보면 (NH₄)₂CO₃/UO₂(NO₃)₂ mole 비가 감소할수록 흡열피크의 폭은 넓어지고 높이는 좁아지면서 두 개의 피크로 분리되고 있음을 볼 수 있다. 이같은 현상은 AUC 가 열분해되는 과정이 하나 이상의 반응단계를 거치고 있음을 보여주고 있다. Stuart와 Whately¹⁵⁾는 ammonium uranate가 공기분위기에서 열분해될 때 200°C 이하에서 UO₂(OH)₂·H₂O가 UO₃·xH₂O로 진행하면서 물분자를 잃어버린다고 보고하였고 Chernyaev¹⁶⁾ 역시 DTA를 통해 hydrated AUC는 100°C 이하에서 물분자를 잃어버린다고 보고하였다. 그러므로 본 연구에서 region II, III 그리고 IV에서 관찰되는 첫 번째 흡열 피크는 침전물내 함유된 물분자가 방출될 때 발생하는 것으로 확인될 수 있다. 그러므로 (NH₄)₂CO₃/UO₂(NO₃)₂ 몰비가 감소할수록 침전물에 물분자가 hydration 되는 것으로 인식할 수 있다. 그리고 mole 비의 감소에 따라 흡열피크 높이가 줄어드는 이유로서 hydration이 증가됨에 따라 열분해되는 물질 즉 carbonate ion의 양이 침전물 내에서 줄어드는 것으로 해석할 수 있다. 한편 IR 과 X-ray 결과 때와 마찬가지로 DTA의 결과에서도 region I과 IV는 각각 AUC¹⁷⁾와 ammonium uranate¹⁸⁾의 전형적인 열분해 spectrum 으로 확인되었다.

각 region 에서 얻어진 침전물의 TG 결과는 Fig. 8과 같다. 수소분위기 에서 700°C 까지의 무게감량을 보면 각 region에 관계없이 앞서 DTA결과와 마찬가지로 300°C 이하에서 큰 무게 감량이 일어나고 다시 온도가 증가함에 따라 두 번의 적은 무게 감량이 발생함을 알 수 있다. 우선 300°C이하에서 region I에서 얻어진 침전물의 경우 47.8 wt%의 무게감량을 보이고 있는데 이것은 AUC가 700°C에서 UO₂로 반응되는 이론 무게감량 48.27 wt%와

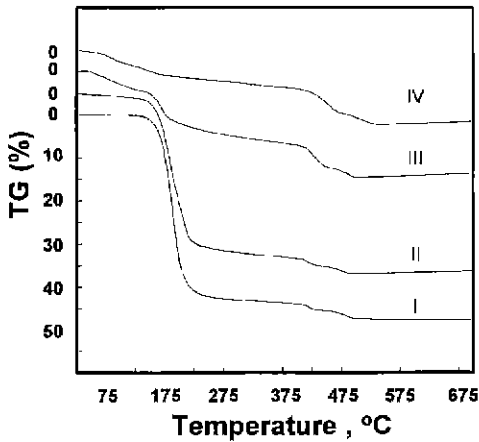
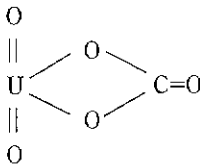


Fig. 8. TG curves for each precipitate.

거의 일치하고 있다. region IV에서 얻어진 침전물은 실험결과 17.5 wt%의 무게의 감량을 보이고 있는데 앞서 밝혀진 바와 같이 ammonium uranate 라고 가정하면 이론 무게감량은 16.06 wt% 로서 거의 일치하고 있다. 다만 region II와 region III에서 얻어진 침전물들은 이론적인 화학조성이 아직 밝혀지지 않았기 때문에 실험적인 무게감량은 각각 41.8 과 24 wt% 이었다.

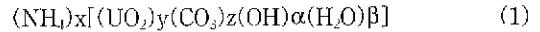
일반적으로 용액상에서 우라닐이온(UO_2^{+2})은 6개 coordination 수를 가지고 있고 $UO_2(CO_3)_3^{4-}$ complex에 관해서는 CO_3^{2-} 이 2개의 coordination를 가지며 다음과 같은 four-membered ring을 구성하는 것으로 알려져 있다.¹⁶⁾



그러나 수용중에서 pH 낮아지면 UO_2^{+2} 에 coordination 된 CO_3^{2-} 가 tricarbonat complex 에서 mono-

carbonate complex form 으로 감소하고 그 자리에 hydroxy 나 aquo-group 으로 차지되는 것으로 역시 알려져 있다.¹⁶⁾

그러므로 이러한 연구결과를 토대로 $(NH_4)_2CO_3/UO_2(NO_3)_2$ mole 비에 따라 얻어지는 침전물들의 화학조성을 조사하기 위해 다음과 같이 생성 가능한 일반적인 화학조성을 정의하였다.



이와같은 일반적 화학식에 coordination과 electroneutrality 조건을 다음과 같이 침전물들에 적용하여 앞서 얻어진 X-ray, IR 및 열분석 결과를 비교하면 Table 1과 같은 결과를 얻을수 있다.

$$6y=2z+\alpha+\beta \text{ for coordination condition}$$

$$x+2y=2z+\alpha \text{ for electroneutrality condition}$$

먼저 region I에 대해서는 이미 X-ray, IR 및 DTA/TG 로 부터 ammonium uranyl carbonate 로 결론을 얻은 바 있다. 따라서 AUC 의 분자식은 앞서 언급된 coordination 및 electroneutrality condition 을 적용해 보면 $x=4, y=1, z=3, \alpha=\beta=0$ 일 경우 성립된다. 이와 같은 방법으로 region II 에서 얻어진 침전물에 $x=2, y=1, z=2, \alpha=0, \beta=2$ 을 화학식(1)에 대입하면 $(NH_4)_2UO_2(CO_3)_2(H_2O)_2$ 가 되며 이것이 UO_2 까지 열분해될 때의 이론 무게 감량이 41.6 wt%가 된다. 이것은 실제 무게감량 41.8 wt%와 거의 비슷하다. region III 에서 얻어진 침전물의 경우 식 1에 $x=1, y=2, z=1, \alpha=3, \beta=7$ 를 대입하면 $(NH_4)_4[(UO_2)_2(CO_3)(OH)_3(H_2O)_7]$ 이 된다. 이것의 이론 무게감량과 실제 무게감량은 각각 28.8 과 24.0 wt%가 된다. 비록 이론과 실제무게감량과의 다소간의 차이가 있다 하더라도 현재의 coordination과 electroneutrality 조건이 이론과 실제의 무게감량차를 가장 최소화시키는 조건이었다. 그리고 region IV 에서 얻어진 침전물의 경우 carbonate가 존재하지 않는 am-

Table 1. The Precipitation Condition and Characteristics of Precipitates

Type (Region)	pH	Mole ratio of $(NH_4)_2CO_3/UO_2(NO_3)_2$	Morphology of precipitate/lattice structure	TG result(wt%)		Coordination & electro-neutrality condition	Chemical formula
				Theo.	Exp.		
I	>7.6	5>	monoclinic/ monoclinic	48.27	47.8	$x=4, y=1, z=3, \alpha=\beta=0$	$(NH_4)_4UO_2(CO_3)_3$
II	4.5	4~5	needle/ amorphous-like	41.6	41.8	$x=2, y=1, z=2, \alpha=0, \beta=2$	$(NH_4)_2UO_2(CO_3)_2(H_2O)_2$
III	3.5~4.0	3.5~4.5	flake/ amorphous	28.8	24	$x=1, y=2, z=1, \alpha=3, \beta=7$	$(NH_4)_4[(UO_2)_2(CO_3)(OH)_3(H_2O)_7]$
IV	<4.0	<3.5	irregular/ orthorhombic	16.1	17.5	-	$3UO_3 \cdot NH_3 \cdot 5H_2O$

monium uranate 로서 coordination 조건식을 적용할 수 없지만 이미 X-ray, IR 및 열분석을 통해 규명되었다. 위 결과를 다시 정리해 보면 (NH₄)₂CO₃/UO₂(NO₃)₂ 물비가 감소 될 수록 침전물내 NH₄⁺ 및 CO₃²⁻은 줄어가고 H₂O나 hydroxyl 이온은 증가되고 있음을 보여주고 있다. 이것은 앞서 IR 및 DTA의 결과와 거의 일치하고 있다. 그러므로 coordination 과 electroneutrality 조건으로 부터 얻어진 region II 및 III 침전물들은 Table I에 제시된 화학식을 가질 것으로 기대한다.

Nuclear grade AUC가 지니는 사양으로서는 lattice structure와 morphology가 각각 monoclinic type 으로서 본 연구를 통해 region I 에서 제조된 침전물이 nuclear grade AUC 임을 알 수 있다. Nuclear grade AUC는 Table 1을 보면 (NH₄)₂CO₃/UO₂(NO₃)₂ 물비가 5 이상 일 때 가능한 것으로 나타났는데 이것은 이론 물비 3 보다 (NH₄)₂CO₃가 2몰 이상 더 많이 용액속에 녹아 있어야 함을 의미한다.

3.2. AUC 입자 Rounding

3.2.1. 혼합방법이 AUC 침전에 미치는 영향

AUC 침전조 규모가 증가되었을 때 AUC 침전물 제조 방법, 즉 AUC slurry 혼합 방법이 AUC 침전특성에 미치는 영향을 조사키 위해 프로펠러형 agitator을 이용한 내부 순환방식과 centrifuge 형 pump 을 이용한 외부 순환방식이 사용되었다. 침전에 사용된 시약과 반응조건은 Table 2와 같다.

외부순환 pump을 이용할 때가 NH₃와 CO₂ 가스 주입량이 현격히 줄어졌는데 이것은 외부순환시 slurry 가 mixing nozzle box 에서 반응가스를 매우 미세한 bubble 로 형성시켜 높은 혼합상태를 유지시키므로써 용액내 흡수 속도를 증진시킨 것으로 이해될 수 있다. 사용된 NH₃와 CO₂의 가스량이 앞서 언급된 바와 같이 (NH₄)₂CO₃ 시약을 사용했을 때의 (NH₄)₂CO₃/UO₂(NO₃)₂의 물비와 매우 유사한 것으로 보아 mixing nozzle에 의한 반응가스 흡수는 거의 이론 소요량에 가까운 것으로 판단할 수 있다. Fig. 9은 침전반응이 종료된 후 침전물의 전자현미경 사진이다. agitator를 이용하여 침전시킨 AUC 침전물의 입자는 corner와 edge가 sharp하게 살아있는 AUC의 전형적인 monoclinic type 을 보

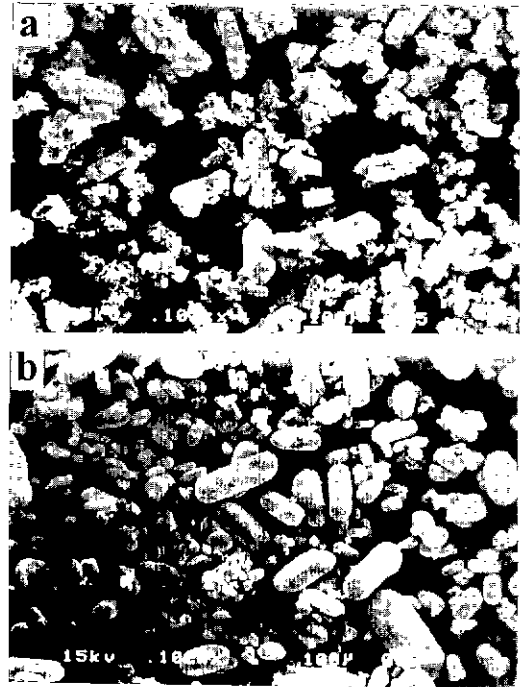


Fig. 9. SEM photographs for AUC powders obtained from different mixing methods. (above: internal mixing with agitator, below: external mixing with centrifuge pump)

여주고 있고 심하게 agglomeration 되어 있다. 그러나 순환 pump을 이용한 경우 AUC 입자는 corner와 edge가 마모된 매우 둥근형의 AUC 입자를 얻을 수 있었고 또한 비록 균대균대 agglomeration 현상을 찾아볼 수 있지만 거의 대부분 입자들은 하나의 indenty를 가지고 있음을 알 수 있다.

일반적으로 침전반응시 agglomeration을 일으킬 수 있는 요인으로 용액내 과포화도, mother liquor¹⁹⁾의 순환속도, magma density, 그리고 입도의 크기등으로 알려져 있다. 그러므로 agglomeration 이 일어나는 현상을 보면 표면이 active한 small particle 들이²⁰⁾ 보다 큰 입자에 adhering 될 때 mother liquor의 순환속도가 낮아 adhering 되는 접촉시간(contact time)이 길어지면 접촉면에서 permanent 한 bonding을 형성시키게 되고, 이때 용액내 과포화도가 높으면 bonding이 일어난 지역

Table 2. Experimental Data of AUC Precipitation by Internal and External Mixing Methods at Reactor Size of 1L

Mixing type	RPM(impeller)/Flow rate. L/min	Working volume. L	Temp. °C	U-concentration g/L	Magma density (g/L)	Feeding material, M			pH
						NH ₃ /U	CO ₂ /U	U	
External	3600/4	0.5	60	400	93	10.6	5.9	0.39	8.3
Internal	1700/-	0.5	60	400	93	16.0	32.0	0.39	8.2

은 매우 concave 하여 energy가 가장 낮기 때문에 빠른 속도로 결정성장이 진행되어 agglomeration이 급격히 일어난다. 이러한 현상은 magma density가 높을수록 agglomeration 속도가 증가될 수 있다. 그러므로 일반적으로 용해도가 낮은 금속염의 mass precipitation시 입도크기가 거의 100 μm 이하로 유지하게 되고 이로 인해 심한 응집현상을 보여주게 된다. 이런 이유로 해서 agitated precipitator 에서 제조된 AUC 분말도 일반적인 침전현상과 일치하고 있다. 그러나 유사한 침전조건을 가지고 있으면서도 pump에 의한 external 순환시 AUC 입자가 agglomeration이 없이 둥근입자를 지니는 이유는 AUC 입자가 pump impeller와 충돌이나 impeller 주변에 유체의 intensive turbulent flow가 형성되어 입자들끼리의 충돌로 인해 입자들의 edge와 corner가 마모되기 때문에 미세입자의 adhering이 불가능하고 또한 입자표면의 마모로 인해 입자들이 sticking 하려는 에너지를 낮춘 것으로 판단된다. 그리고 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 용액에서 UO_2^{+2} 이온의 용해도가 0.5~1 g-U/L²³⁾로 비교적 높음으로 인해 침전초기를 제외하고는 용액내 과포화도가 높지 않기 때문에 AUC의 agglomeration을 낮출 수 있는 것으로 판단된다.

그러므로 핵연료로서의 적합한 AUC 분말은 직접압분이 가능하도록 유동성이 좋은 둥근입자를 제조해야 하고 또 용매의 결정내 유입 등으로 인한 불순물 혼입 및 결정 결함 등을 유발시키는 agglomeration을 최소화하는 것이 대단히 중요하기 때문에 원심 pump에 의한 AUC slurry의 혼합 방법은 필수적이다.

3.2.2. 외부순환 침전조에서 AUC 침전특성 및 입자의 Rounding

침전반응이 진행되는 동안 우라늄 농도와 AUC magma density 변화를 Fig. 10에 나타내었다. 그림을 보면 초기 침전조내 우라늄 농도가 증가하면서 20g-U/L에서 최대를 이루다가 급격하게 내려가서 침전이 종료되는 150분까지는 거의 우라늄 농도가 일정하게 유지된다. 우선 우라늄 농도 20g-U/L에서 AUC의 primary nucleation이 일어나고 다시 결정성장에 의해 우라늄 농도는 급격히 낮아지는 것으로 해석할 수 있고 그 이후는 secondary nuclei와 이것들의 결정성장에 의해 주입되는 우라늄농도를 소모시켜 가는 것으로 인식할 수 있다. magma density의 경우 역시 primary nucleation과 crystal growth가 일어나는 영역에서 급격한 상승을 나타내며 그 이후 우라늄 용액의 주입량에 따라 선형으로 증가함을 보여주고 있다.

침전시간에 따라 채취된 시료들의 입도분포를 보면 AUC 입자의 평균 크기는 크게 변화하지 않고 있지만 단지 시간이 경과함에 따라 평균크기가 다소 작아지고

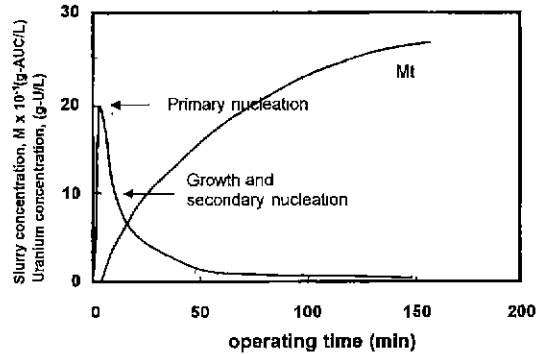


Fig. 10. Changes of uranium concentration and magma density in the solution during AUC precipitation.

Table 3. Particle Size and Its Distribution of AUC Powder According to Precipitation Time

Precipitation time, min	Mean size (μm)	Coefficient of variation
30	38.7	0.32
80	37.0	0.35
150	36.8	0.39

Coefficient of variation=(variance/mean size²)^{1/2}

있고 입도분포는 넓어진 것으로 볼 수 있다(Table 3). 이것은 침전이 진행되면서 secondary nucleation 속도가 증가된 것으로 판단할 수 있는데 침전조내 magma density 증가가 그 요인으로 해석할 수 있다. 이와같은 현상은 이전에 Park 등²³⁾의 AUC 침전물의 속도에 관한 연구 결과와도 잘 일치하고 있다. 침전시간에 따라 채취된 AUC 시료에 대한 SEM 사진은 Fig. 11에 나타내었다. 침전초기 AUC 입자는 corner와 edge가 잘 나타나 있는 monoclinic 형의 전형적인 AUC 결정형태를 보여주고 있다. 그러나 시간이 경과함에 따라 corner와 edge가 사라져 가는 것을 분명히 볼 수 있고 침전후기에 가면 매우 둥근형으로 발전된 것을 볼 수 있다. agitated precipitation의 경우 높은 impeller speed를 유지함에도 불구하고 AUC가 monoclinic 형을 유지하는 것은 AUC 입자(100 μm)가 단순히 agitated circulation에 의해서 마모될 수 없음을 알 수 있다. 이러한 결과는 agitated circulation crystallizer에서 입자의 rounding 현상을 관찰한 결과를 보면 입자크기가 500~1000 μm 이상으로 비교적 큰 입도에서 가능한 것으로 보고되고 있기 때문에²⁴⁾ AUC 입자와 같이 미세한 입자는 침전조내에서 입자-입자 충돌 및 agitator impeller와의 충돌에 의해서는 입자마모가 일어나기 어려운 것으로 인식된다. 다시 말해 침전조내 상대속도에 의

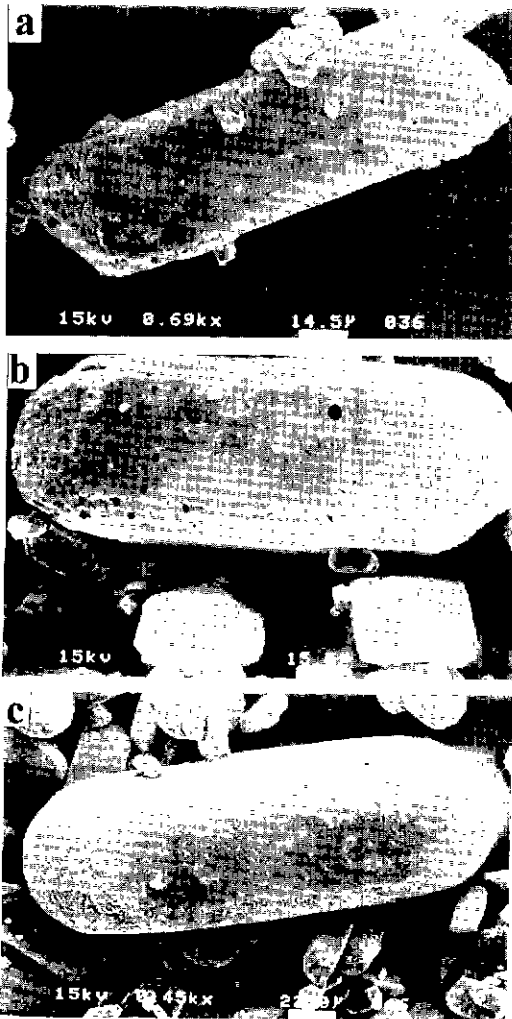


Fig. 11. Change of AUC morphology during AUC precipitation. (precipitation time: a) 25 min b) 40 min and c) 150 min)

해서는 입자를 마모시킬 정도의 충분한 에너지를 얻을 수 없음을 의미한다.

4. 결 론

이상의 실험으로부터 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. UO₂(NO₃)₂와 (NH₄)₂CO₃ 농도에 따라 생성된 침전물의 결정모양은 크게 4 종류로 분류되고 이에따른 결정모양 지도가 제시되었다.

그리고 각 결정모양의 lattice structure 및 성분분석결과 (NH₄)₂CO₃/UO₂(NO₃)₂의 몰비가 5이상일때 monoclinic형의 AUC가 제조될 수 있었다.

2. 둥근 AUC는 AUC slurry를 내부 혼합시키는 방법

에 의해서는 얻을수 없었으나 펌프를 이용한 외부 순환 방법에 의해서는 쉽게 제조될 수 있었다.

REFERENCES

1. J.L. Woolfrey, "The Preparation and Calcination of Ammonium Uranates." AAEC/TM-476, Australian Atomic Energy Commission (1968).
2. S.G. Brandberg, "The Conversion of Uranium Hexa Fluoride to Uranium Dioxide," *Nuclear Technology*, **18**, 177-184 (1973).
3. H. Assman and H. Bairnot, "Process and Product Control of Oxide Powder and Pellet for Reactor Fuel Application," pp.14.9-180 in IAEA Tech. Rep Ser. No. 221 (1983).
4. K.C Radford, W.L. Lyon and J.E. Hart, "Fluid-Bed Conversion of UF₆ to UO₂," *Am. Ceramic Soc. Bull.*, **58**(2), 219-232 (1979).
5. M. Becker, "Manufacture of Uranium Dioxide Powder," U.S. Patent, No.3, 963, 828 (1976).
6. V. Mathieu, "UO₂ Fuel Fabricaion by Means of the AUC Powder Process," *Trans. Am. Nucl. Soc.*, **28**, 327-328 (1978)
7. E. Brandeu and W. Dorr, "Characteristics of UO₂ Powder and Pellets for LWR Fuel." *Trans. Am. Nucl. Soc.*, **31**, 149-150 (1979)
8. H. Assman and W. Dorr, " Microstructure and Density of UO₂ Pellets for Light Water Reactors as Related to Powder Properties," pp.707-718 in *Ceramic Powders* ed. by P.Vincezini, Elsevier Scientific Publishing Co. (1983).
9. R. Graziani, G. Bombieri and E. Forsellini, "Crystal Structure of Tetra-ammonium Uranyl Tricarbonat," *J. Chem.Soc. Dalton Trans.*, **19**, 2059-2060 (1972).
10. P.C. Delets and B.O. Loopstra, "On the Uranates of Ammonium-II X-ray Investigation of the Compounds in the System NH₃-UO₂-H₂O," *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **25**, 945-953 (1963).
11. V. Baran. "Ammonium Uranyl Carbonates-Complex Compounds with Variable Coordination number?," Collection Czechoslovak Chem. *Commun.* **47**, 1269-1281 (1982)
12. W.I. Stuart, "Thermal Decomposition of Ammonium Uranate an IR study." *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **38**, 1378-1379 (1976).
13. 김용호, 권상운, 정지영, 박진호, 황성태, 장인순, 최청송, "암모니움 우라네이트의 열분해 및 환원반응," *화학공학*, **31**(6), 767-775 (1993)
14. 김용호, 최청송, 박진호, 장인순, "AUC(Ammonium Uranyl Carbonate)의 수소 및 환원반응-분말의 특성 및 상변화-," *요업학회지*, **30**(4), 279-228 (1993).
15. W.I. Stuart and T.L. Whatley, "Composition and Structure of Ammonium Uranates." *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **31**, 1639-1647 (1969).

16. I.I. Chernyaev, "Complex Compounds of Uranium," Israel Program for Scientific Translation, Jerusalem (1966).
17. L. Halldahl and M. Nygren. "Thermal Analysis Studies of the Relations Occurring During the Decomposition of the Ammonium Uranyl Carbonate in Different Atmospheres," *J. Nucl. Materials*, **138**, 99-106 (1986).
18. G.H. Price. "Self-reduction in Ammonium Uranates," *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **33**, 4085-4092 (1971).
19. R. David, P. Marchal, J.P. Klein and J. villermaux. "Crysatalization and Precipitaton Engineering-III. A Discrete Formulation of the Agglomclation Rate of Crystals in a Crytallization Process," *Chem. Eng. Sci.*, **46**(1), 205-213 (1991).
20. N.S. Tavare, M.B. Shah and J. Garside, "Crystallization and Agglomeration Kinetics of Nickel Ammonium Sulphate in an MSMPR Crystallizer," *Powder Tech.*, **44**, 13-18 (1985).
21. R. Zumstein and R.W. Rousseau, "Agglomerraion of Copper Sulfate Pentahydrate Crystals within well-mixed Crystallizers," *Chem Eng. Sci.*, **44**(10), 2149-2144 (1989).
22. 장인순, "1987년도 핵연료 변환 및 재변환 공정 개선 연구," KAERI/RR-692/87, 과학기술처 (1988).
23. 박명혜, "반회분식 조업에서 AUC 결정화 속도에 관한 연구" 충남대학교 (1988).
24. P.A.M. Grootsholten, B.G.M. De Lccr, E.J. De Jong and C.J. Asselbergs. "Factors Affecting Secondary Nucleation Rate of Sodium Chloride in an Evapoative Crystallizer," *AICHE Journal*, **28**(5), 728-737 (1982).