

## 핵연료분말 제조공정에서 발생된 여액으로부터 우라늄 회수 및 회수된 우라늄 화합물의 열분해 특성

정경채<sup>†</sup> · 정지영 · 김병호 · 김태준 · 최종현

한국원자력연구소 칼리머기술개발팀

(2001년 11월 30일 접수; 2001년 12월 28일 승인)

## Uranium Recovery from Nuclear Fuel Powder Conversion Plant Filtrate and its Thermal Decomposition Characteristics

Kyung Chai Jeong<sup>†</sup>, Ji Young Jeong, Byung Ho Kim, Tae Joon Kim and Jong Hyeun Choi

KALIMER Technology Development Team, Korea Atomic Energy Research Institute, Daejon 305-606, Korea

(Received November 30, 2001; Accepted December 28, 2001)

### 초 록

본 연구에서는 AUC 공정에서 발생되는 액체폐기물에 미량 함유되어 있는 우라늄을 회수/재사용하기 위해 액상에서 침전법을 이용하여 용해도가 작은 우라늄화합물을 얻었으며, 이 화합물에 대한 chemical analysis, thermal analysis, x-ray diffraction analysis 및 FT-IR 분석을 통해 물성 특성을 해석하였다. 연구결과, 화학분석 및 FT-IR 분석으로부터 우라늄화합물은  $\text{UO}_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{F}$  형태를 가지고 있음을 알 수 있었으며, 평균 2~3 μm 입자 크기를 갖는 hexagonal 형태를 나타내었다. 열 분해시 분해온도에 따라 중간물질로  $\text{UO}_4\text{F}$ ,  $\text{UO}_4$ ,  $\text{UO}_3$ ,  $\text{U}_3\text{O}_8$  등으로 변환되었으며, 상온에서 800°C까지의 공기분위기에서 일정한 가열속도로 열분해시킬 경우,  $\text{UO}_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{F} \rightarrow \text{UO}_4\text{F} \rightarrow \text{UO}_4 \rightarrow \text{UO}_3 \rightarrow \text{U}_3\text{O}_8$ 의 반응 메커니즘을 나타내었다.

### ABSTRACT

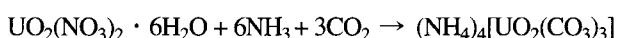
In this study,  $\text{UO}_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{F}$ , the precipitates which has low solubility, was obtained by chemical precipitation method to recover and reuse the trace uranium from the liquid waste producing in AUC process and for this compound it was characterized by means of chemical analysis, TG-DTA, XRD and FT-IR analyses. This compound was analyzed as  $\text{UO}_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{F}$  and the shape of this precipitate was hexagonal type, having the size of 2~3 μm. Also, the intermediates were obtained as  $\text{UO}_4\text{F}$ ,  $\text{UO}_4$ ,  $\text{UO}_3$ , and  $\text{U}_3\text{O}_8$  by the thermal decomposition over the temperature of 220, 310, 515 and 640°C, respectively. It is concluded that under the condition of a constant heating rate of 5°C/min in air atmosphere range of between room temperature and 800°C, thermal decomposition reaction mechanism of  $\text{UO}_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{F}$  is as follow;  $\text{UO}_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{F} \rightarrow \text{UO}_4\text{F} \rightarrow \text{UO}_4 \rightarrow \text{UO}_3 \rightarrow \text{U}_3\text{O}_8$ .

**Key words :** Nuclear fuel, AUC,  $\text{UO}_4$ , Thermal decomposition, Conversion

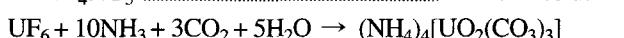
### 1. 서 론

원자력발전소에 장전되는 핵연료 분말을 제조하는 우라늄 변환공정은 크게 습식공정과 건식공정으로 대별되는데 본 연구에서는 1980년대 말 핵연료분말 제조를 위해 채택되었던, AUC(Ammonium Uranyl Carbonate,  $(\text{NH}_4)_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$ ) 공정<sup>1,2)</sup>에 대한 것으로, AUC 공정은 물을 사용하는 습식공정으로  $\text{UF}_6$  농축 가스나 UN(Uranyl Nitrate,  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ ) 용액을 출발 물질로 하여 이를 탄산가스와 암모니아 가스와 반응시켜 AUC라고 하는 핵연료분말 중간체를 제조하고, 이를 고온의 유동층 반응기에서 수소가스로 환원시켜 최종적으로  $\text{UO}_2$ 라고 하는 핵연료 분말을 제조하는 공정이다.

그러나 핵연료 분말제조공정에서는 핵연료 중간 물질인 AUC를 제조하기 위해 과량의 탄산가스나 암모니아 가스를 수용액상에서 우라늄 원료물질과 반응시키기 때문에 중간체인 AUC 입자를 제조하고 난 후, 그 여액에는 미량의 우라늄이 용해되어 있는데, 이의 회수/처리하여 재 사용하는 것은 환경적인 측면뿐만 아니라 경제적으로도 상당히 가치있는 것으로 알려져 있다. AUC 입자를 제조하기 위한 간단한 화학 반응식은 다음과 같다.



+  $2\text{NH}_4\text{NO}_3$  ..... for UN solution



+  $6\text{NH}_4\text{F}$  ..... for  $\text{UF}_6$  gas

위 화학반응식에서 알 수 있는 것처럼 AUC 공정에서 발

<sup>†</sup>Corresponding author : kcjeong@kaeri.re.kr

생되는 액체폐기물의 조성을 간단히 살펴보면, 원료물질로 들어가는 우라늄화합물에 의해  $\text{UF}_6$  가스를 사용하는 경우  $\text{NH}_4\text{F}$  용액이, UN 용액을 사용하는 경우  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  용액이 여액으로 발생하며, 이 여액에 우라늄이 미량(1 g-U/L, 1000 ppm 이하) 용해되어 발생된다.

이러한 여액으로부터 우라늄을 회수/처리하여 재 사용하기 위해서는 우선 우라늄 화합물중 용해도가 작은  $\text{UO}_4$  화합물 형태<sup>3)</sup>나 ADU(Ammonium DiUranate,  $(\text{NH}_4)_2\text{U}_2\text{O}_7$ ) 형태<sup>4)</sup> Ca 화합물 형태<sup>5)</sup> 들로 회수하는 것을 고려할 수 있으나, 우라늄 변환 공정중으로 회수/처리된 우라늄을 재사용하기 위해서 Ca 화합물 형태로 회수된 Ca-우라늄화합물은 Ca이 핵연료 제조에 불순물로 작용하기 때문에 1차적으로 고려 대상에서 제외되며, ADU 형태의 화합물로의 회수는 ADU 침전 후 입자의 크기가 거의 submicron으로 작고, amorphous 형태를 나타내어 고·액 분리가 어렵기 때문에,<sup>6)</sup>  $\text{UO}_4$  화합물로 회수/처리하는 방법을 고려하였다.

일반적으로  $\text{UO}_4$  화합물에 대한 물리·화학적 특성은 비교적 잘 알려져 있는데 반해, 그 제조 방법 특히 우라늄 변환공정에서 발생되는 여액으로부터 우라늄 회수에 대한  $\text{UO}_4$  제조 방법등에 대해서는 극히 일부만이 언급되고 있으며, 제조시 최적 공정 조건에 대해서는 알려진 것이 거의 없다. 따라서 본 연구에서는 경수로형 핵연료분말 제조시 발생되는  $\text{NH}_4\text{F}$  용액 중에 미량 존재하는 우라늄을  $\text{UO}_4$  형태로 회수하기 위한 최적 조업 조건과, 제조된  $\text{UO}_4$  화합물의 분말 특성 및 열분해 특성을 고찰하여 회수된 우라늄 화합물의 재 사용에 대한 가능성에 대해 연구를 수행하였다.

## 2. 실험방법

핵연료 분말제조공정에서 발생된 여액으로부터 미량의 우라늄을 회수하기 위해서 Fig. 1과 같은 실험장치를 구성하였다. 반응기는 stainless steel를 이용하여 이중자캡 형태로

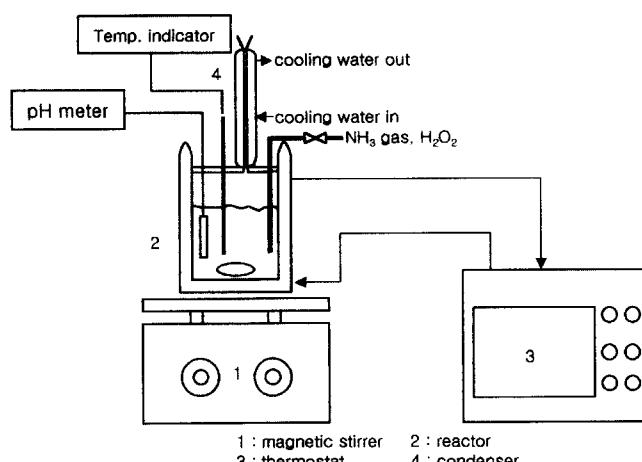


Fig. 1. Experimental apparatus for the uranium recovery.

용량은 200 ml를 처리할 수 있도록 제작하였으며, 반응기 내부에 thermocouple과 pH meter를 장착하였다. 여액 가열 시 증발에 의한 부피 변화를 방지하기 위해 반응기 상부에 냉각기를 부착하여 응축시켰으며, pH 조절을 위해 별도의  $\text{NH}_3$  가스 인입 라인을 설치하였다.

실험에 사용된 시료 용액은 경수로 핵연료 변환 공정에서 AUC 분말 제조시 발생되는 여액을 직접 사용하였으며, 이 여액에는 105 g- $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ /L, 170 g- $\text{NH}_4\text{F}$ /L 및 약 800 ppm의 우라늄이 존재하며, pH는 8.5를 나타내었다. 실험은 약 200 ml의 여액을 취하여 반응기에 넣은 후 여액중에 함유되어 있는 탄산가스를 제거하기 위해 약 96°C로 가열한 후 공냉시키면서 반응온도를 조절하였다. 반응기 내부의 온도가 원하는 온도에 도달하면 암모니아 가스 공급라인으로부터 암모니아 가스를 인입하여 반응기 내부의 pH를 조절한 다음 과량의 과산화수소 용액을 적가하고 약 1시간동안 반응시켜 우라늄 화합물을 제조하였다.

상기 실험 방법으로 처리된 최종 폐액에서의 우라늄 농도는 ICP(Jobin-Yvon JY-50P, France)를 이용하여 분석하였으며, 침전된 우라늄화합물의 형태 및 조성은 SEM(Jeol 840A, Japan)과 FT-IR(Perkin-Elmer, USA)으로, 입자의 크기는 Particle size analyzer(Granulometre 715, France)로, 열 분석 및 상 변화 관찰을 위해 열분석기(Simultenepus DTA/TGA 2960, America)를 이용하여 공기분위기에서 5°C/min의 승온속도로 상온~800°C까지 분석하였으며, X-ray diffraction analysis(Rigaku, max/3D, Japan)를 사용하여 2θ 값을 10°에서 70°까지 변화시켜 분석하였다.

## 3. 결과 및 고찰

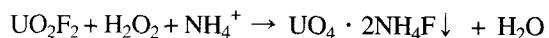
### 3.1. 여액으로부터 우라늄회수

핵연료분말 제조반응은 위 화학반응식에서 알 수 있는 것처럼  $\text{NH}_4\text{F}$  성분 이외에 반응시 과량으로 들어가는 탄산가스 및 암모니아 가스가 수용액에 흡수된 탄산암모늄( $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ) 성분이 존재하게 된다. 따라서 여액상에 존재하는 우라늄을 회수하기 위해서는 여액중에 공존하는 탄산이온을 제거하는 것이 필수적인데, 이는 여액중에 용해되어 있는 우라늄이  $\text{UO}_2^{2+}$  형태로 존재하기 때문에, 여액속에서  $\text{CO}_3^{2-}$ 를 완전히 제거하지 않는 경우 수용액상에 용해되어 있는  $\text{UO}_2^{2+}$ 는  $\text{CO}_3^{2-} > \text{OO}^{2-} > \text{OH}^- > \text{F}^- > \text{CH}_3\text{OO}^- > \text{C}_2\text{O}_4^-$  순으로 반응성을 나타내기 때문에,<sup>7)</sup> 먼저  $\text{UO}_2\text{F}_6^{4-}$ 라는 우라늄 착화합물을 형성하게 되고 이 화합물은 수용액상에서 용해도가 매우 크기 때문에 침전을 형성하지 못하기 때문이다.

따라서, 본 연구에서는 여액중에 존재하는 탄산이온을 제거하기 위해 용액을 외부 가열방식을 택함으로써 탄산이온을 완전 제거하였으며, 암모니아 가스를 추가 투입하여 수용액의 pH를 조절한 후 과량의 과산화수소 용액을 첨가함으로써

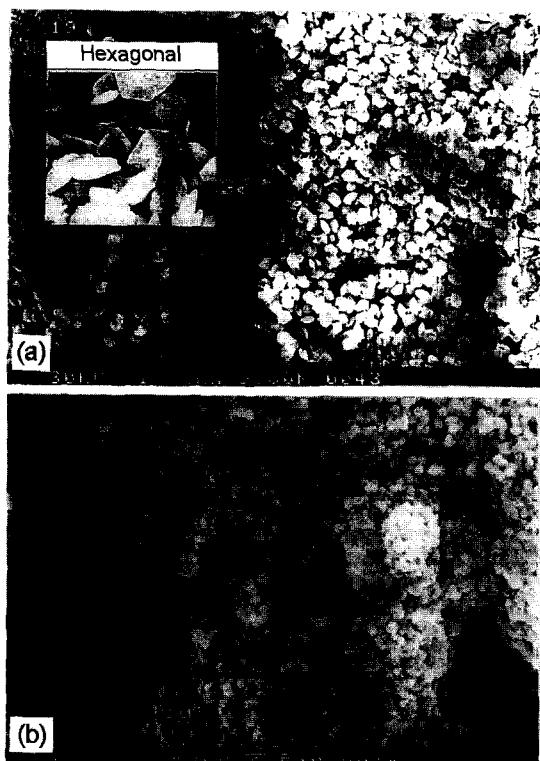
**Table 1.** Uranium Concentrations According to the Temperature and pH Changes of Final Waste Solution

Room temperature		60°C	
pH	U concentration (ppm)	pH	U concentration (ppm)
8.2	10.0	8.2	7.8
8.5	5.9	8.5	3.0
9.2	4.8	9.2	3.0
9.5	3.0	9.5	1.8

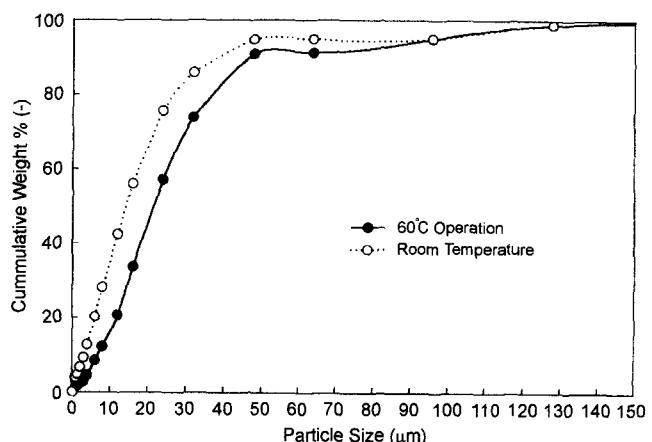


반응에 의해 과산화우라늄 화합물이 생성된다. Table 1에 여액중의 우라늄을 과산화우라늄 화합물로 회수하고 난 후 최종 폐액중의 우라늄 농도를 간단히 나타내었다.

Table 1에서 알 수 있는 것처럼 우라늄 화합물 회수시 상온이나 60°C 모두에서 pH의 값이 증가할수록 최종 폐액에서의 우라늄 농도는 감소하는 것을 알 수 있으며, 60°C 및 pH 9.5의 조건에서 가장 낮은 값을 나타내었는데, 이는 pH 가 증가함에 따라 폐액중에 있는  $\text{NH}_4\text{F}$ 의 농도가 상승하게 되고, 우라늄의 과포화도가 상대적으로 높아짐으로써 uranyl peroxide 화합물의 생성속도가 빨라지고, 불안정하게 생성된 미세 핵들이 서로 융집(agglomeration)되면서 반응계를 안정화 시키는 것에 의한 것으로 해석된다.

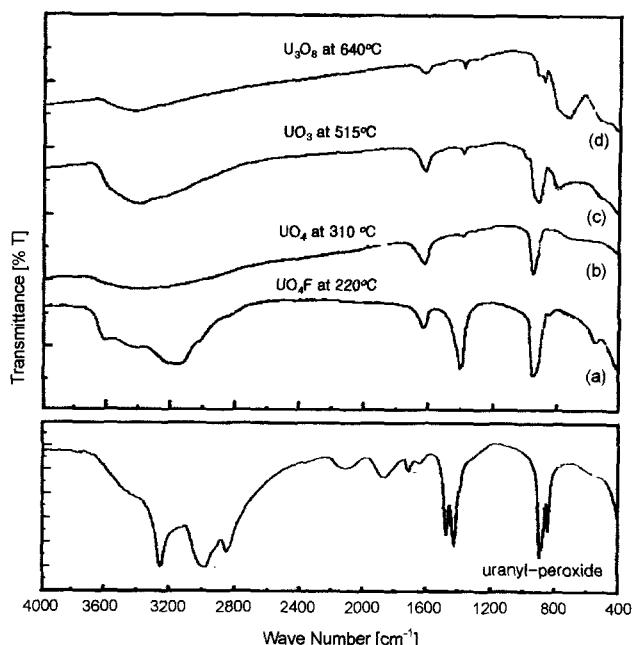


**Fig. 2.** SEM photographs of uranyl-peroxide compounds prepared at (a) 60°C and (b) room temperature.



**Fig. 3.** Particle size distributions of the uranyl-peroxide compounds prepared under the different temperature.

한편, 반응온도의 영향을 살펴보기 위해 pH를 9.2로 고정시키고 상온에서 제조된 입자와 60°C에서 제조된 입자를 SEM으로 관찰하여 Fig. 2에 나타내었다. 반응온도가 높은 경우 상대적으로 입자크기가 증가한 것을 알 수 있었으며, 이는 침전물을 입도 분석한 Fig. 3에 의해서도 확인할 수 있었다. 이것은 반응온도가 증가할 경우 반응계 내에서 생성된 핵들이 Ostwald Ripening Effect<sup>8)</sup>에 의해 상대적으로 미세한 입자들의 경우 온도 차이 만큼에 해당하는 미세입자가 재용해 되어 계 내의 우라늄 농도를 증가시키고, 이것이 용해되지 않은 다른 입자의 성장에 기여하기 때문으로 생각된다.



**Fig. 4.** Infrared spectra of intermediates : (a) 220°C, (b) 310°C, (c) 525°C, (d) 640°C and uranyl-peroxide compound.

**Table 2.** FT-IR Peak Characteristics on Each Intermediates

Interme.	Temp.	A	B	C	D	E	F	G	H
$\text{UO}_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{F}$	25°C	o	o	o	o	o	o	o	o
$\text{UO}_4\text{F}$	220°C	o	o	w	o	x	x	o	Δ
$\text{UO}_4$	310°C	o	w	w	o	x	x	x	w
$\text{UO}_3$	520°C	o	w	w	o	x	x	x	Δ
$\text{U}_3\text{O}_8$	640°C	o	w	w	o	x	x	x	x
Stretching (or bending)		U-O	N-F	N-H	O-H	N-H	N-H	N-F	O-H

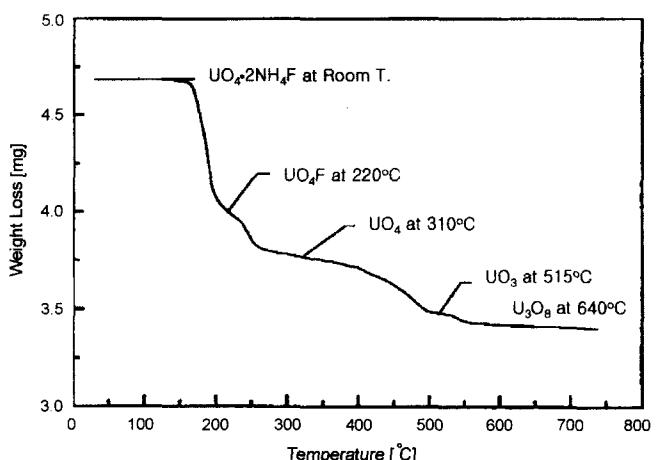
o : strong, w : weak, Δ : medium, x : none

### 3.2. 열분해 특성

상기 3.1에서 제조된 uranium peroxide 화합물의 기본적인 물성에 대한 결과는 기 보고된 바 있으며<sup>9)</sup>이 물질을 220, 310, 515 및 640°C에서 열분해 시킨 후 얻어진 우라늄 화합물의 FT-IR 분석곡선을 Fig. 4의 하부에 나타내었고, 그 분석 결과를 정리하여 Table 2에 나타내었다. 여액중의 우라늄을 회수하기 위해 초기 제조된 uranium peroxide 화합물에 대한 FT-IR 피크를 보면 1420, 1873, 2846  $\text{cm}^{-1}$ 에서  $\text{NH}_4^+$ 에 의한 흡수 피크가 나타나고 있으며, 3245, 1640  $\text{cm}^{-1}$ 에서 O-H 결합에 의한 신축진동에 의한 흡수 피크, 그리고 불소와의 결합에 의한 839, 1471, 2979  $\text{cm}^{-1}$ 에서 흡수 피크가 나타나고 있다. 또한 U-O 결합에 의한 신축 진동에 의한 흡수 피크는 887  $\text{cm}^{-1}$ 에서 나타나고 있는 것으로부터 제조된 화합물은 U-O-H-N-F 원소들이 동시에 존재하고 있음을 알 수 있다.

한편 제조된 uranium peroxide 화합물을 220, 310, 520 및 640°C에서 열분해 시킨 후 각각의 시료를 FT-IR 분석을 한 것이 상기 Fig. 4의 상부에 나타내었다. 상온에서 나타났던 2979  $\text{cm}^{-1}$ 에서 존재하던 불소에 의한 흡수 피크가 220°C에서는 상당히 약화된 spectrum을 나타내고 있으며, 3245  $\text{cm}^{-1}$ 에서 암모니움 이온에 의해 나타났던 흡수 피크 역시 상당히 약화되어 나타나는 것으로부터, 실제 상온에서 220°C까지 열분해 되었을 경우, 아래의 Fig. 5에 나타낸 열분해 곡선으로부터 열분해 과정에서  $\text{NH}_4^+$ , F<sup>-</sup>의 일부가 열분해 되면서 사라졌음을 간접적으로 알 수 있다. 그리고 Fig. 5의 상온에서 220°C까지 열 분해된 곡선으로부터 무게 감량을 관찰해 보면 이론적으로 계산된 값과 실험에 의해 얻어진 값이 서로 잘 일치하고 있음을 볼 때 위의 과정으로 열분해가 진행되고 있음을 알 수 있다.

한편 220°C와 310°C 온도에서 분석된 FT-IR spectrum을 보면 220°C에서 존재하였던 암모니움 흡수 피크와 uranyl기에 의한 흡수 피크가 완전히 사라졌음을 알 수 있는데, 이는 다음의 DTG 열분해 곡선으로부터 입증할 수 있는데, DTG 곡선에서 얻어진 이 부분에 해당하는 시작온도(on-set temperature)와 종결온도(final temperature)로부터 실험값과 이론 값을 계산하였을 때 비교적 잘 일치하고 있음을 알 수

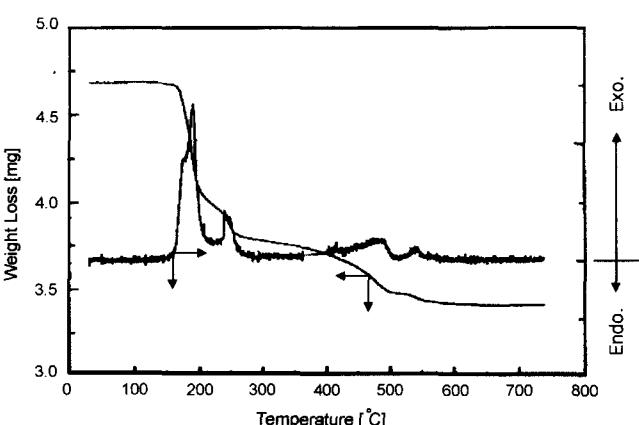
**Fig. 5.** TGA thermogram of  $\text{UO}_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{F}$  in air atmosphere.

있다. 또한 310°C와 515°C에서 분석된 FT-IR spectrum을 보면 3200  $\text{cm}^{-1}$  부근에서 O-H stretching band가 다시 생성된 것을 알 수 있는데 이는 이전의 열분해과정에서 분해된  $\text{NH}_4^+$ 가  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  등으로 열분해되는 과정에서  $\text{H}_2\text{O}$ 가 다시  $\text{UO}_4$ 에 흡착되는 것으로 설명할 수 있다.

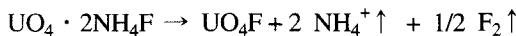
이를 확인하기 위하여 열분해 곡선의 무게 감량을 계산하였을 때 이론 값과 실험값에 약간의 차이를 볼 수 있는데, 이는  $\text{UO}_4$ 에 흡착되었던  $\text{H}_2\text{O}$ 가 다시 탈착되는 과정에서 발생되는 것으로 추정된다. 640°C에서는 uranium peroxide 화합물에 흡착되었던  $\text{H}_2\text{O}$ 에 의해 나타났던 흡수 피크가 완전히 사라졌으며,  $\text{U}_3\text{O}_8$ 에 해당하는 흡수 피크인 700~800  $\text{cm}^{-1}$ 에 걸쳐 넓게 나타나고 있음을 알 수 있다.

### 3.3. 열분해 Mechanism

Fig. 6에  $\text{UO}_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{F}$ 에 대한 TG-DTA 분석 곡선을 나타내었으며,  $\text{UO}_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{F}$ 는 상기에서 언급한 것처럼 상당히 복잡한 경로를 거쳐 열분해 되는 것을 알 수 있는데, 그 열분해 과정은 다음과 같은 단계를 거치는 것으로 예상된다.

**Fig. 6.** TG-DTA thermograms of  $\text{UO}_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{F}$  in air atmosphere.

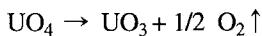
step I : dehalogenation of  $\text{UO}_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{F} \rightarrow \text{UO}_4\text{F}$  ( $-220^\circ\text{C}$ )



step II : dehalogenation of  $\text{UO}_4\text{F} \rightarrow \text{UO}_4$  ( $\sim 310^\circ\text{C}$ )



step III : reduction of  $\text{UO}_4 \rightarrow \text{UO}_3$  ( $\sim 515^\circ\text{C}$ )



step IV : reduction of  $\text{UO}_3 \rightarrow \text{U}_3\text{O}_8$  ( $\sim 640^\circ\text{C}$ )



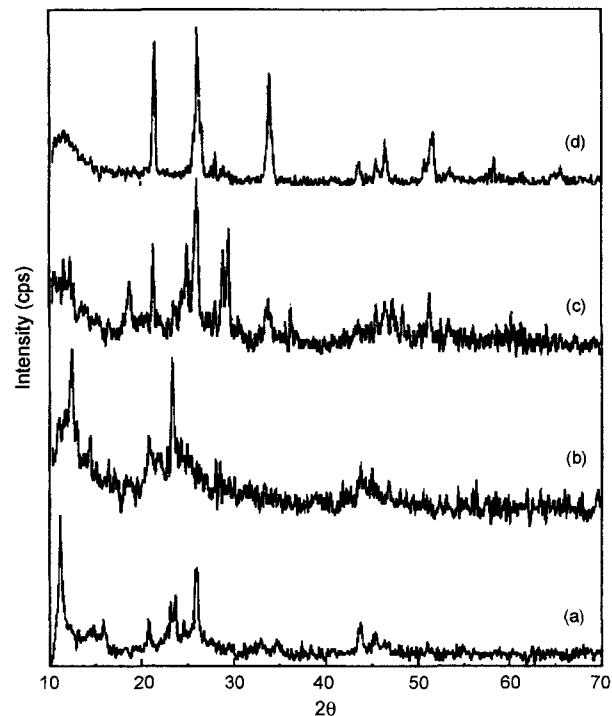
각 열분해 과정을 살펴보면, 첫번째,  $\text{UO}_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{F} \rightarrow \text{UO}_4\text{F}$ 의 열분해 단계는 상당히 복잡한 경로를 거쳐 열분해됨을 알 수 있는데, 이는 서로 다른 원자나 원자단의 상호 작용 인력이 다르기 때문에 분해과정에서 각각 다른 분해속도를 나타내며, 이 속도는 열중량 분석 곡선의 기울기로부터 알 수 있다. 따라서 기울기가 변한다는 것은 다른 종류의 원자나 원자단이 분해되는 것을 의미하므로, 이로부터  $\text{UO}_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{F} \rightarrow \text{UO}_4\text{F}$ 로 열분해 되는 과정을 대략 유추해 볼 수 있다. 이와 같은 사실로부터 실온에서  $220^\circ\text{C}$ 까지의 온도범위에서의 열분해 곡선으로부터  $\text{F}_2$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ 가 연속적으로 열분해가 진행되었음을 간접적으로 알 수 있다.

두번째,  $\text{UO}_4\text{F} \rightarrow \text{UO}_4$ 로의 dehalogenation 단계는  $220^\circ\text{C}$ 에서 열분해가 시작되어  $296.5^\circ\text{C}$ 에서 열분해가 종료되었다. 그리고, 다시  $\text{UO}_4$ 는  $340^\circ\text{C}$ 와  $515^\circ\text{C}$ 에서 각각  $\text{UO}_3$ 와  $\text{U}_3\text{O}_8$ 으로 열분해 되게 되는데 위에서 나타낸  $\text{UO}_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{F}$ 의 열분해 반응경로와 이 화합물에 대한 열 중량분석으로부터 얻어진 곡선에서의 각 반응단계에서의 무게 감량 백분율에 대한 내용을 Table 3에 이론적으로 계산된 값과 실험으로부터 얻어진 값을 비교하여 나타내었다.

한편 상기에서 열분해된 시료를 이용하여 각 온도에서 X-ray 회절 분석을 수행하였으며, 이 결과를 Fig. 7에 간단히 나타내었다. 회절각도에 따른 intensity 자료로부터 JCPDS powder diffraction file과 비교한 결과,  $220^\circ\text{C}$ 에서는  $\text{UO}_4\text{F}$ 가,  $310^\circ\text{C}$ 에서는  $\text{UO}_4$ 가, 그리고  $515^\circ\text{C}$ 와  $640^\circ\text{C}$ 에서는 각각  $\text{UO}_3$  및  $\text{U}_3\text{O}_8$ 를 나타내는 특성 peak 값을 얻을 수 있

**Table 3.** Thermal Decomposition Mechanism and Weight Loss of  $\text{UO}_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{F}$

Decomposition mechanism	Weight loss [%] (calculation)	Weight loss [%] (experiment)	Max. Peak Temp. ( $^\circ\text{C}$ )
$\text{UO}_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{F} \cdot 2\text{F} \rightarrow \text{UO}_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{F}$	5.05	5.08	176
$\text{UO}_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{F} \rightarrow \text{UO}_4 \cdot \text{NH}_4\text{F}$	5.04	5.01	
$\text{UO}_4 \cdot \text{NH}_4\text{F} \rightarrow \text{UO}_4\text{F}$	5.3	5.42	-
$\text{UO}_4\text{F} \rightarrow \text{UO}_4$	5.91	5.95	240
$\text{UO}_4 \rightarrow \text{UO}_3$	5.29	5.30	490
$\text{UO}_3 \rightarrow \text{U}_3\text{O}_8$	1.84	1.86	545



**Fig. 7.** X-ray diffraction patterns in intermediates in (a)  $220^\circ\text{C}$ , (b)  $310^\circ\text{C}$ , (c)  $515^\circ\text{C}$  and (d)  $640^\circ\text{C}$ .

었다.

특히 공기 분위기에서 uranium peroxide 화합물이 무정형의  $\text{UO}_3$ 로 변환된 후 amorphous  $\text{UO}_3 \rightarrow \alpha\text{UO}_3 \rightarrow \text{U}_4\text{O}_9 \dots \rightarrow \text{U}_3\text{O}_8$ 의 과정으로 변환되는 것으로 생각되는데, 이는 위 Fig. 7의  $640^\circ\text{C}$ 에서 분석된 결과를 보면 전형적인  $\text{U}_3\text{O}_8$ 임을 알 수 있고, Haelldahl 등<sup>10)</sup>에 의해 보고된 AUC 분말의 열분해에 대한 연구결과와 거의 일치하는 것으로 uranium peroxide 화합물이 최종 열분해 되어 AUC 분말제조 후  $\text{UO}_2$  분말로 전환시 recycle 되더라도 별 문제는 발생되지 않을 것으로 예측된다.

#### 4. 결 론

AUC 공정에서 발생되는 액체폐기물에 함유되어 있는 미량 우라늄을 침전법을 이용하여 회수한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 회수된 우라늄 화합물은  $\text{UO}_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{F}$  형태를 가지고 있음을 알 수 있었으며, 2~3 μm 입자 크기를 갖는 hexagonal 형태를 나타내었다.

2. 열 분해시 온도에 따라 4단계의 분해 과정을 거치는 것으로 예상되며, 중간물질로  $\text{UO}_4\text{F}$ ,  $\text{UO}_4$ ,  $\text{UO}_3$ ,  $\text{U}_3\text{O}_8$  등으로 변환됨을 알 수 있었으며,  $\text{UO}_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{F} \rightarrow \text{UO}_4\text{F} \rightarrow \text{UO}_4 \rightarrow \text{UO}_3 \rightarrow \text{U}_3\text{O}_8$ 의 반응 메커니즘을 나타내고 있음을 알 수 있었다.

3. 회수된 uranyl-peroxide 화합물을 640°C 이상의 온도로 열분해시킬 경우 기존의 AUC 열분해 결과와 동일한 특성을 나타내는 것으로 보아 핵연료 분말로 재사용이 가능할 것으로 판단된다.

### 감사의 글

본 연구는 과학기술부 원자력중장기 과제의 연구비 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

### REFERENCES

1. H. Assmann and M. Becker, "Technology of UO<sub>2</sub> Fuel Fabrication by the AUC Powder Process," *Trans. Am. Nucl. Soc.*, **31**, 147-148 (1979).
2. Y. M. Pan and C. B. Ma, "The Conversion of UO<sub>2</sub> via Ammonium Uranyl Carbonate: Study of Precipitation, Chemical Variation and Powder Properties," *J. Nucl. Mat.*,

3. H. Z. Dokazoguz and H. M. Muller, "Treatment of Aqueous Effluents from UF<sub>6(g)</sub> → (NH<sub>4</sub>)<sub>4</sub>[UO<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sub>(s)</sub> → UO<sub>2(s)</sub> Conversion," *Environmental Sci. & Tech.*, **8**, 1014-1017 (1974).
4. D. H. Charles and E. R. Archie, "Uranium Production Technology," D. Van Nostrand Company, Inc., Princeton (1959).
5. K. C. Jeong, "A Study on the Waste Treatment from a Nuclear Fuel Powder Conversion Plant," KAERI-선임-02/88 (1988).
6. R. R. Fuller, US Patent 3998925 (1976).
7. I. I. Chernayaev, Complex Compounds of Uranium", Israel Program for Scientific Translations, Jerusalem (1966).
8. R. H. Perry and C.H. Chilton, Chemical Engineers Handbook", 17-14, McGraw-Hill (1973).
9. I. S. Chang, "Comparison of uranium conversion processes," KAERI/AR-206, KAERI (1979).
10. L. Haeldahl 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).