Appl. Chem. Eng., Vol. 28, No. 3, June 2017, 345-350
https://doi.org/10.14478/ace.2017.1027

Article

분광기를 이용한 우라늄산화물(UO_X) 소결체의 밀도 분석

이병국*, · 양승철* · 곽동용* · 조현광* · 이준호* · 배영문*,† · 이영우***,†**

*한전원자력연료(주), **충남대학교 화학공학과, ***충남대학교 에너지과학기술학과
(2017년 3월 27일 접수, 2017년 4월 11일 심사, 2017년 4월 25일 채택)

Analysis of Sintered Density for Uranium Oxide Pellet Using Spectrophotometer

Byung Kuk Lee*,, Seung Chul Yang*, Dong Yong Kwak*, Hyun Kwang Cho*, Jun Ho Lee*, Young Moon Bae*,†, and Young Woo Rhee***,†**

**Kepco Nuclear Fuel Company, Dae-jeon 34057, Republic of Korea*
***Department of Chemical Engineering, Chungnam National University, Dae-jeon 34134, Republic of Korea*
****Department of Energy Science and Technology, Chungnam National University, Dae-jeon 34134, Republic of Korea*
(Received March 27, 2017; Revised April 11, 2017; Accepted April 25, 2017)

초 록

원자력연료 제조공정에서 생산되는 우라늄산화물(uranium oxide, UO_X) 소결체의 밀도 분석은 일반적으로 소결공정을 거친 후, 소결체의 표본을 가지고 측정한다. 본 연구에서는 우라늄산화물의 중간물질인 중우라늄산암모늄(ammonium diuranate)의 색도를 분광기(spectrophotometer)로 측정함으로써 소결공정 이전에 우라늄산화물 소결체의 밀도를 분석해 보았다. 중우라늄산암모늄 표준 샘플 5개를 통해 얻은 명도 및 색의 좌푯(*L, a, b*)값과 통상적인 방법으로 얻은 소결체 밀도의 상관관계 추세선을 바탕으로 표적 샘플의 밀도를 분석한 결과, *L* 값에 대한 소결체의 밀도 분석이 결정계수 R^2 값 0.9967로 가장 신뢰성이 높게 나왔음을 확인하였다. *a* 값에 대한 결정계수 R^2 값은 0.9534로 상관관계가 높은 편이나 *L* 값보다는 낮았다. 이에 반해 *b* 값에 대한 결정계수 R^2 값은 0.4349로 상관관계가 거의 없었다.

Abstract

The sintered density of uranium oxide pellets for pressurized water reactors is generally analyzed with pellet's samples completed with the sintering process. In this paper, the sintered density was analyzed by the newly developed method measuring the chromatography of ammonium diuranate, a precursor of uranium oxide, by a spectrophotometer (CM-5, Konica Minolta) before completing the sintering process. As a result of the sintered density analysis based on the brightness, color coordinate values (*L, a, b*) obtained from five ammonium diuranate samples by a spectrophotometer and the trend line of sintered density analyzed by a previous method, the sintered density with respect to the *L* value was observed with 0.9967 of the decision factor R^2. In case of *a* value, R^2 value was 0.9534 indicating lower reliability than that of the *L* value. However, *b* value with R^2 value of 0.4349 showed a very low correlation.

Keywords: *sintered density, ammonium diuranate, uranium oxide, spectrophotometer, chromaticity analysis*

1. 서 론

경수로용 원자력연료 제조공정은 U^{235}의 함량이 1~5 wt%인 저농축 육불화우라늄(uranium hexafluoride, UF_6)으로부터 우라늄산화물(uranium oxide, UO_X, x ≒ 2.0) 분말을 제조한 후 이를 성형압분(pressing), 소결(sintering), 연삭(grinding)하여 생산된 소결체를 연료봉에 장입, 밀봉 및 조립하여 핵연료 집합체를 만드는 공정이다[1]. 이 중 육불화우라늄으로부터 우라늄산화물 분말을 제조하는 공정을 재변환공정(reconversion process)이라고 한다.

재변환공정은 크게 건식공정(dry process)과 습식공정(wet process)으로 분류할 수 있다. 건식공정은 육불화우라늄을 기화하여 기상 반응을 통해 우라늄산화물 분말을 생산하는 공정이며, 습식공정은 우라늄을 수용액 상태에서 반응시킨 후 중간물질을 거쳐 우라늄산화물 분말을 생산하는 공정을 말한다. 특히, 습식공정은 여러 가지의 중간물질이 존재하며, 대표적으로 중우라늄산암모늄(ammonium diuranate, $(NH_4)_2U_2O_7$)과 탄산우라닐암모늄(ammonium uranyl carbonate, $(NH_4)_4UO_2(CO_3)_3$) 등이 있다[2-3]. 중우라늄산암모늄의 경우 화학적 조성으로 볼 때 우라늄산암모늄(ammonium uranate)이라고 표현하는 것이 정확하다. 다만, 통상적으로 여러 문헌에서 중우라늄산암모늄이라고 표현하였음에 용어의 혼돈을 방지하기 위하여 중우라늄산암모늄이라고 표현한다[4].

재변환공정에서 생산된 우라늄산화물 분말은 소결체를 생산하기

† Corresponding Author: Y. M. Bae, Kepco Nuclear Fuel Company, Dae-jeon 34057, Republic of Korea / Y. W. Rhee, Chungnam National University, Department of Energy Science and Technology, Dae-jeon 34134, Republic of Korea
Tel: +82-42-869-3001, +82-42-821-5688
e-mail: ymbae@knfc.co.kr, ywrhee@cnu.ac.kr

pISSN: 1225-0112 eISSN: 2288-4505 @ 2017 The Korean Society of Industrial and Engineering Chemistry. All rights reserved.

Table 1. Process Variables of Standard Samples

Item	Concentration of uranyl nitrate (g · U/L)	Final pH	Flow rate		Reaction temperature (℃)
			NH_3 (kg/h)	U (kg/h)	
Standard-S1	9.00	7.40	0.15	2.12	58.00
Standard-S2	30.00	7.50	0.53	7.44	60.00
Standard-S3	60.60	7.99	1.59	22.31	78.70
Standard-S4	60.60	7.16	3.19	44.63	79.80
Standard-S5	60.60	7.20	3.19	44.63	78.90

위하여 후속 공정인 압분공정과 소결공정, 연삭공정을 거친다. 이 중, 소결공정은 압분공정에서 제조된 성형압분체를 고온의 환원성 분위기(H_2, gas)에서 일정 시간 소결하여 우라늄산화물 소결체를 제조하는 공정이다.

우라늄산화물 소결체는 원자로의 설계 특성에 따라 밀도를 달리하나, 원자로 내부에서 연소할 때 발생하는 핵분열 기체를 최대로 보유하기 위하여 고밀도를 유지한다. 이는 소결체 밖으로 방출된 핵분열 기체의 양이 증가하면 연료봉에 미치는 응력이 증가하여 연료봉의 건전성에 치명적인 영향을 주기 때문이다. 이뿐만 아니라, 소결체의 밀도는 핵연료의 열전도도, 탄성계수, 크리프 거동 등에도 영향을 준다. 그러므로 핵연료를 원자로에서 안전하게 사용하기 위해서는 우라늄산화물 소결체의 밀도가 이산화우라늄(uranium oxide, UO_2) 이론밀도(theoretical density)의 약 95%에 도달해야 한다. 상용 경수로 원자로용 연료봉에 장입되는 우라늄산화물 소결체의 밀도 허용범위는 이산화우라늄 이론밀도의 94~96.5%로 약 10.30~10.58 g/cm^{3}의 소결밀도를 갖는다[5]. 따라서 핵연료용 우라늄산화물 소결체의 밀도는 핵연료 제조과정에서 매우 중요한 품질 평가 요소이다[6].

우라늄산화물 소결체 밀도 분석은 소결공정까지 거친 소결체의 표본을 통해 분석한다. 이 경우 전자식 저울(electrical balance)을 사용하며 아래와 같은 식에 따라 소결밀도를 측정한다[7-8].

$$Sintered\ Density(g/cm^3) = \frac{Weight}{Volume} \times Correction\ factor \tag{1}$$

하지만, 이러한 소결밀도 분석은 소결공정 이후 소결체의 품질 검사 차원에서 이루어지는 것이므로, 만약 소결밀도 측정값이 소결체의 기준값을 만족하지 못할 경우에는 팔산화삼우라늄(triuranium octoxide, U_3O_8) 분말 등으로 재생하여 소결체 제조공정에 투입해야 한다. 이는 원자력연료 생산비용 증가에 영향을 끼친다. 또한, 이 측정방법은 부력을 이용한 밀도 측정 방법으로 전후 처리 과정이 번거로우며 분석자에 따라 측정값이 달라질 수 있다.

따라서 본 연구에서는 소결공정 전에 우라늄산화물의 중간물질인 중우라늄산암모늄을 분광기로 측정함으로써 표색계 *L-a-b* 데이터로 우라늄산화물 소결체의 밀도를 추정하고 기존 방법의 밀도 측정값과 비교 분석하였다.

본 연구 관련 선행 연구로는 분광기를 이용하여 우라늄산화물이 산화하기 시작하는 흑색화 시점의 산화개시 온도와 소결밀도의 상관관계를 연구한 사례가 있다. 그리하여 우라늄산화물의 흑색화가 되는 시점의 산화개시 온도만을 측정함으로써 우라늄산화물 소결체의 밀도를 분석할 수 있는 것이다. 또한 해당 연구에서는 물질마다 발생하는 고유 흡수 스펙트럼 및 에너지값의 차이를 나타내는 표색계 *L-a-b* 데이터를 우라늄산화물의 흑색화 시점을 찾아내는 분석 데이터로 활용함으로써 산화개시 온도와 소결밀도의 상관관계를 예측하는데 높은 신뢰성을 보였다[9].

2. 실 험

2.1. 표준 샘플 공식 산출

우라늄산화물의 중간물질인 중우라늄산암모늄 표준 샘플 공식을 산출하기 위하여, 우선 중우라늄산암모늄 표준 샘플 5개를 제조하였다. 중우라늄산암모늄의 제조공정은 크게 결정화, 여과, 건조 세 단계로 나뉜다. 결정화 단계에서는 질산우라닐(uranyl nitrate, $UO_2(NO_3)_2$) 용액과 압축공기로 희석한 암모니아(ammonia, NH_3) 기체와 반응시켜 적정 pH로 침전시키는 단계이다. 또한 여과와 건조단계는 침전물에 포함되어 있는 모액을 세정 및 분리한 후, 건조기를 통하여 중우라늄산암모늄을 만드는 단계이다. Table 1은 이번 연구에서 적용한 중우라늄산암모늄 표준 샘플의 조업변수를 나타낸 표이다.

결정화 반응기에 질산우라닐 용액 280 L 채운 후, 반응기 내 용액을 순환시키며 적정온도까지 승온시켰다. 그 후, 압축공기로 희석한 암모니아 기체를 투입하여 반응시켰다. 결정화 반응기 내의 용액 pH가 최종 목표 수치에 도달하면 암모니아 기체 공급을 중단하고 용액을 냉각하였다. 이후, 생성된 슬러리를 진공 필터(vacuum filter)를 통해 모액과 분리하였으며 건조기에서 12 h 동안 100 ℃로 건조하여 중우라늄산암모늄 표준 샘플을 제조하였다.

중우라늄산암모늄의 화학반응은 다음과 같다.

$$2UO_2(NO_3)_2(aq) + 6NH_3(g) + 3H_2O(l) \rightarrow (NH_4)_2U_2O_7(s) + 4NH_4NO_3(aq) \tag{2}$$

이후, 색도분석용 시료용기(petri dish)에 각 표준 샘플별로 15 g씩 담았다. 색도분석 전, 분광기의 광학부에 흡광통(transmittance specimen holder)을 놓고 영점 조정을 한 후, 표준 백색판(transmittance zero calibration plate)을 이용하여 표준 조정을 실시하였다. 교정(calibration)이 끝난 후 중우라늄산암모늄 표준 샘플이 담긴 시료용기를 광학부로 밀착시키고 색도를 측정하였다. 측정된 결과는 분광기 전용 프로그램(spectra magic NX)으로 확인하였으며, 이를 엑셀 파일로 별도 저장하여 데이터를 수집하였다.

표준 샘플별로 *L-a-b* 데이터 값을 확인한 후, 다시 중우라늄산암모늄을 우라늄산화물로 제조하였다. 이때의 화학반응은 다음과 같다.

$$(NH_4)_2U_2O_7(s) \rightarrow 2UO_3(s) + 2NH_3(g) + H_2O(g) \tag{3}$$

$$3UO_3(s) + H_2(g) \rightarrow U_3O_8(s) + H_2O(g) \tag{4}$$

Table 2. Process Variables of Target Sample

Item	Concentration of uranyl nitrate (g・U/L)	Final pH	Flow rate		Reaction temperature (℃)
			NH_3 (kg/h)	U (kg/h)	
Target-S	9.00	7.20	0.30	4.25	58.00

Table 3. Spectrophotometer Analysis According to *L-a-b* Value from Standard Samples

Item	Ammonium diuranate				Uranium oxide pellet sintered density (g/cm^3)
	L	*a*	*b*	color	
Standard-S1	80.54	9.45	81.17		10.33
Standard-S2	81.20	16.76	87.57		10.31
Standard-S3	83.08	12.32	75.18		10.27
Standard-S4	87.40	3.80	71.28		10.41
Standard-S5	87.81	3.99	73.82		10.42

$$U_3O_8(s) + H_2(g) \rightarrow 3UO_2(s) + 2H_2O(g) \quad (5)$$

이후 소결공정을 거친 다음 우라늄산화물 소결체의 밀도를 기존 방법에 따라 분석한다. 그리하여 중우라늄산암모늄의 *L-a-b* 표색계 데이터와 우라늄산화물 소결체의 밀도 데이터를 바탕으로 5개 표준 샘플의 추세선을 도출하였다.

2.2. 표적 샘플 소결체의 밀도 분석

표준 샘플의 신뢰성을 검증하기 위하여, 중우라늄산암모늄 표적 샘플을 제조하였다. 표적 샘플의 제조절차는 2-1항의 표준 샘플과 동일하다. Table 2는 이번 연구에서 적용한 중우라늄산암모늄 표적 샘플의 조업변수를 나타낸 표이다.

이후, 표적 샘플 중우라늄산암모늄의 색도분석을 실시하였다. 이때 표현되는 *L-a-b* 표색계 데이터를 2-1항에서 도출된 표준 샘플 추세선에 대입하여 우라늄산화물 소결체의 밀도를 예측하였다. 이후, 표준 샘플과 동일한 조건에서 표적 샘플을 우라늄산화물 소결체로 제조하여 밀도를 측정하였다. 그리하여 색도분석을 통하여 예측된 소결체의 밀도 값과 기존의 밀도 분석방법을 통해 나온 소결체의 밀도 값을 비교 분석하였다.

2.3. *L-a-b* 표색계

본 연구에서 활용한 분광기 측정법은 최근 화학, 생명과학, 환경, 제약 분야 등에서 가장 많이 활용하고 있는 방법이다. 이 원리는 물질의 종류에 따라 빛 에너지를 흡수해 전자전이 및 회전 등과 같은 여러 가지의 분자운동을 일으키며 나타나는 고유의 흡수 스펙트럼을 측정하는 것이다. 이때 물질마다 발생하는 흡수 스펙트럼 및 에너지값의 차이는 *L, a, b* 값으로 표현된다.

본 연구결과를 색도로 정량하기 위해서 1976년에 국제조명위원회에서 규정한 CIE *L-a-b* 그래프를 적용하였다. *L-a-b* 그래프에서 *L* 값은 명도를 나타내며, *a*와 *b* 값은 색도의 좌표로 방향을 표현한다. (+) *a* 값은 붉은 계통, (-) *a* 값은 녹색 계통, (+) *b* 값은 노란 계통, (-) *b* 값은 푸른 계통을 나타낸다. 가장 중심은 무채색을 나타내고 *a*, *b* 값이 증가하여 중점이 중심 밖으로 멀어진다면 채도가 증가하는 것이다[10]. 이번 연구에서는 우라늄산화물의 중간물질인 중우라늄산암모늄의 *L-a-b* 표색계 데이터를 얻기 위해 분광기(CM-5, Konica Minolta)를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. *L* 값으로부터 소결체의 밀도 분석

L-a-b 표색계는 색을 인식하기 위한 객관적인 방식으로 *L*, *a*, *b* 3개의 축으로 구성되어 있다. *L* 축은 색의 명도를 나타내며, 모든 명도는 (+)값으로, 0 (black)과 100 (white)을 사이에 두고 표현한다. *a* 축의 경우는 채도를 나타내며, red-green에 해당한다. 붉은 계통의 채도는 (+) *a* 값을, 녹색 계통의 채도는 (-) *a* 값을 나타낸다. 또한, *b* 축 역시 채도를 나타내는데, 이는 yellow-blue를 표현한다. 노란 계통의 채도는 (+) *b* 값을, 푸른 계통의 채도는 (-) *b* 값을 나타낸다. 지구상에서 보이는 모든 물질은 각 고유의 *L-a-b* 좌표를 가진다[10].

중우라늄산암모늄은 질산우라닐 용액과 암모니아 기체의 희석비율 및 최종 pH 등의 조업변수를 달리하여 표준 샘플 5개를 제조하였다[11-12]. Table 3은 표준 샘플 5개의 *L*, *a*, *b* 색도분석값과 실제 기존 전자식 저울로 측정한 우라늄산화물 소결체의 밀도를 나타낸 표이다. 표준 샘플 S1~S5까지의 *L*, *a*, *b* 색도분석값을 보면 명도를 나타내는 *L* 값은 80.54~87.81로 white 쪽에 가깝게 측정되었다. 또한, *a* 값은 3.80~16.76으로 green보다는 red 계통, *b* 값은 71.28~87.57로 yellow에 매우 가깝다는 것을 색도분석을 통해서 확인하였다.

Figure 1은 중우라늄산암모늄 표준 샘플 5개의 *L* 값에 대한 소결체의 밀도를 나타낸 것이다. *L* 값에 따른 소결체의 밀도 변화가 일정한 추세선으로 나타나는 것을 확인하였으며, 아래와 같은 식으로 표현된다.

$$Y = 0.0071X^2 - 1.1844X + 59.556 \quad R^2 = 0.9967 \quad (6)$$

결정계수를 나타내는 R^2 값은 0과 1 사이의 값을 가지며, R^2 값이 1에 근접할수록 예측에 더욱 신뢰가 있다. 이에 *L* 값에 대한 소결밀도의 결정계수 R^2 값은 0.9967로 신뢰성이 높게 도출되었다. 따라서 중우라늄산암모늄의 *L* 값을 이용한 우라늄산화물 소결체의 밀도를 예측할 수 있을 것으로 사료된다.

Table 4. Trend Line and Reliability of *L-a-b* Value

Item	Trend line	R^2	Reliability
Sintered density vs. value *L*	$Y = 0.0071X^2 - 1.1844X + 59.556$	0.9967	excellent
Sintered density vs. value *a*	$Y = 0.0014X^2 - 0.0375X + 10.54$	0.9534	good
Sintered density vs. value *b*	$Y = 0.0008X^2 - 1.1319X + 15.772$	0.4349	bad

Table 5. Spectrophotometer Analysis According to *L-a-b* Value from Target Sample

Item	Ammonium diuranate				Uranium oxide pellet sintered density (g/cm^3)
	L	*a*	*b*	color	
Target-S	78.68	14.07	74.07		10.35

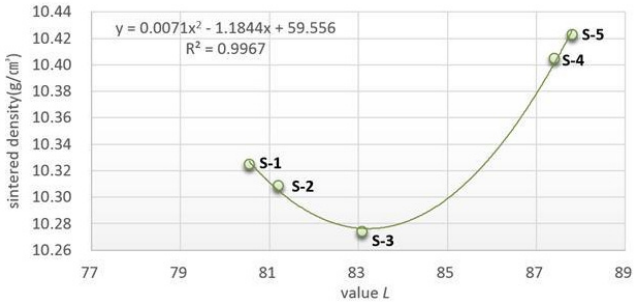

Figure 1. The sintered density of uranium oxide pellets trend for brightness coordinate *L* value gained from the standard samples of ammonium diuranate.

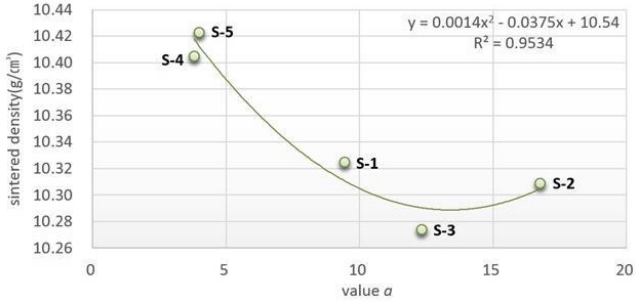

Figure 2. The sintered density of uranium oxide pellets trend for color coordinate *a* value gained from the standard samples of ammonium diuranate.

3.2. *a* 값으로부터 소결체의 밀도 분석

Figure 2는 중우라늄산암모늄 표준 샘플 5개의 *a* 값에 대한 소결체의 밀도를 나타낸 것이다. *a* 값의 변화에 따라 소결체의 밀도는 아래와 같은 식으로 표현된다.

$$Y = 0.0014X^2 - 0.0375X + 10.54 \quad R^2 = 0.9534 \tag{7}$$

a 값에 따른 소결체의 밀도 변화는 결정계수 R^2 값이 0.9534로 높은 신뢰도를 보였다. 하지만 중우라늄산암모늄의 *a* 값을 이용한 우라늄산화물 소결체의 밀도 분석은 결정계수 R^2 값이 *L* 값에 대한 결정계수 R^2 값보다는 작아 분석의 신뢰성이 상대적으로 낮다고 판단하였다.

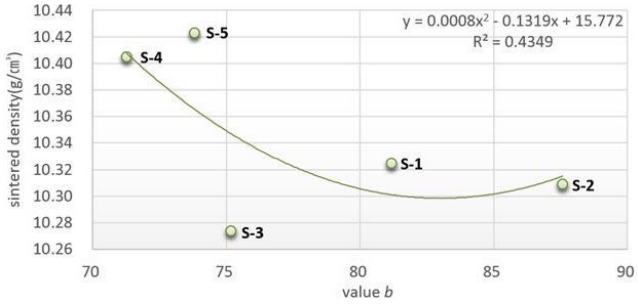

Figure 3. The sintered density of uranium oxide pellets trend for color coordinate *b* value gained from the standard samples of ammonium diuranate.

3.3. *b* 값으로부터 소결체의 밀도 분석

Figure 3은 중우라늄산암모늄 표준 샘플 5개의 *b* 값에 대한 소결체의 밀도를 나타낸 것이다. *b* 값의 변화에 따라 소결체의 밀도는 아래와 같은 식으로 표현된다.

$$Y = 0.0008X^2 - 1.1319X + 15.772 \quad R^2 = 0.4349 \tag{8}$$

b 값에 따른 소결밀도의 변화는 결정계수 R^2 값이 0.4349로 가장 낮은 신뢰도를 보였다. 이는 *L* 값과 *a* 값의 결정계수 R^2 값과 비교하면 상대적으로 낮은 상관관계를 나타냈다. Table 4는 *L*, *a*, *b* 값에 대한 소결체의 밀도 추세선과 신뢰성을 나타낸 표이다.

3.4. 표적 샘플 소결체의 밀도 분석

Table 5는 실제 소결체의 밀도를 분석하고자 하는 중우라늄산암모늄 표적 샘플에 대한 *L*, *a*, *b* 색도분석 데이터와 실제 분석 의뢰하였던 우라늄산화물 소결체의 밀도 값을 나타낸 표이다. 이 중에서 표적 샘플의 *L* 값인 78.68을 3.1항에서 도출된 식 (6)에 대입하여 소결밀도 Y = 10.3206을 도출하였다. 이는 실제 소결체의 밀도 분석값인 10.35와 약 0.29%의 오차율을 보여 높은 신뢰도를 보였다.

3.5. 고찰

중우라늄산암모늄은 한 가지 형태의 결정이 아닌 네 가지 결정 구조(structure)로 존재한다고 알려져 있다. Table 6은 가능한 중우라늄산암모늄의 네 가지 결정 구조를 나타낸다. 중우라늄산암모늄의 결정 구조는 주로 반응 pH에 따라 달라지며, Table 7은 반응 pH와 온도의

Table 6. Structure of Ammonium Diuranates

Type	Composition	Structure	Cell dimensions (Å)		
			a	b	c
Ⅰ	$UO_3 \cdot 2H_2O$	orthorhombic	13.97	16.69	14.67
Ⅱ	$UO_3 \cdot \frac{1}{3}NH_3 \cdot \frac{5}{3}H_2O$	orthorhombic	7.22	12.19	15.07
Ⅲ	$UO_3 \cdot \frac{1}{2}NH_3 \cdot \frac{3}{2}H_2O$	hexagonal	14.08	-	14.49
Ⅳ	$UO_3 \cdot \frac{2}{3}NH_3 \cdot \frac{4}{3}H_2O$	hexagonal	4.03	-	14.58

Table 7. Effect of pH and Temperature on the Composition of Uranates Precipitated from Uranyl Nitrate Solution with NH_4OH

pH	Type of compound formed	
	40 ℃	60 ℃
3	Ⅰ	Ⅰ
4	Ⅰ	Ⅰ
5	Ⅱ	mixture-mainly Ⅰ
6	mixture-not identified	mixture-not identified
7	Ⅲ	Ⅲ
8	Ⅳ	Ⅳ
9	Ⅳ	Ⅳ

변화에 따른 중우라늄산암모늄의 결정 구조를 표현하고 있다[13].

본 연구에서 사용한 중우라늄산암모늄의 샘플은 반응 pH를 7~8, 온도를 약 60 ℃ 이상으로 제조하였다. 그러므로 우리가 제조한 중우라늄산암모늄 샘플의 대부분은 육방정계(hexagonal) 형태 Ⅲ과 Ⅳ의 결정 구조를 갖으며, 일부 사방정계(orthorhombic) 형태의 Ⅰ과 Ⅱ 결정이 포함되어 있음을 알 수 있다.

L-a-b 표색계 중 우라늄산화물 소결체의 밀도와 가장 신뢰성이 높은 중우라늄산암모늄의 *L* 값은 명도와 비례관계가 있어 밝기와 흑백의 성질을 나타내는 무채색의 특성을 나타낸다. 그러므로 중우라늄산암모늄 샘플을 구성하는 결정 구조와 그 비율이 *L* 값에 영향이 있음을 추론할 수 있다. 즉, 중우라늄산암모늄 결정 구조와 그 비율이 *L-a-b* 표색계 중 *L* 값과 밀접한 관계가 있으며, 이 *L* 값은 Figure 1과 같이 높은 상관관계로 우라늄산화물 소결체의 밀도와 관련이 있다.

향후 중우라늄산암모늄의 색도분석을 통한 우라늄산화물 소결체의 밀도 추정값과 실제 소결체 밀도 분석값의 오차를 줄이기 위해서는 미리 설정된 온도의 중우라늄산암모늄 결정화에서 반응 pH 범위 내 일정 pH 간격으로 중우라늄산암모늄 샘플을 제조 및 분석하여 상관관계 데이터를 보정해야 할 것이다. 이와 더불어 중우라늄산암모늄 결정 구조에 대한 심도 있는 연구가 뒷받침되어야 할 것이다.

4. 결 론

본 연구에서는 중우라늄산암모늄의 색도분석을 통하여 핵연료용 우라늄산화물 소결체의 밀도를 추정하고자 하였다. 이에 따라 색의 좌표 *L-a-b* 표색계의 정량적 수치로부터 색도분석을 수행한 결과 다음과 같은 결론을 도출하였다.

1. 중우라늄산암모늄 표준 샘플 5개의 *L* 값에 대한 소결체의 밀도 상관관계 경우, 결정계수 R^2 값이 0.9967로 1에 근접하여 명도 *L* 값에 대한 신뢰성이 높다는 것을 알 수 있었다. *a* 값에 대한 소결체의 밀도의 경우, 결정계수 R^2 값이 0.9534로 *L* 값보다는 낮았다. *b* 값에 대한 소결체의 밀도 상관관계는 결정계수 R^2 값이 0.4349로 *L* 값과 *a* 값과 비하여 매우 낮은 수치였음에 *b* 값을 이용한 소결체의 밀도 분석은 불가능하였다. 그리하여, *L-a-b* 표색계에서 명도를 나타내는 *L* 값과 함께 채도를 나타내는 *a*, *b* 값 중 red-green 계통을 나타내는 *a* 값에 대하여 높은 신뢰성이 있다고 판단하였다.

2. *L-a-b* 표색계 중 가장 신뢰성이 높은 *L* 값을 기준으로 표적 샘플의 소결밀도를 색도분석을 통하여 예측한 결과, 소결체의 밀도 추정값은 10.3206으로 실제 소결체의 밀도 분석값인 10.35와 약 0.29% 오차율을 보였다. 이에 따라, 중우라늄산암모늄 색도 *L* 값의 분석을 통한 우라늄산화물 소결체의 밀도 분석이 가능하다고 판단하였다.

본 연구로부터 검증된 분광기를 이용한 우라늄산화물 소결체의 밀도 분석을 연간 11 t 규모의 습식 재변환 공정에 적용하면 약 1억 1천만 원 이상의 경제적 효과가 있을 것으로 추산되었다. 또한, 소결체 제조 후에 소결체의 밀도를 측정하는 기존 분석 방법보다 평균 분석 시간을 2.5% 수준으로 단축할 수 있었으며, 향후 양산 적용 시 습식 재변환공정 조업변수를 사전에 확인하여 공정에 피드백(feedback)함으로써 핵연료 제조에 적합한 우라늄산화물 분말의 생산효율을 극대화할 수 있을 것으로 판단된다.

이러한 분광기를 이용한 연구는 추후 실험 데이터를 충분히 확보하여 신뢰성을 더욱 높인다면 무기화학 부문을 포함한 다양한 분야에 적용할 수 있을 것으로 사료된다. 특히 원자력연료 제조 분야에서는 기존과 다른 특유의 방법이므로 향후 우라늄산화물 분말의 O/U비(oxygen to uranium ratio), 불순물 함량 등의 주요한 특성 확인을 비롯하여 질산우라닐 용액 중의 우라늄 농도 분석에도 적극적으로 응용할 수 있을 것으로 판단한다.

감 사

본 논문은 한전원자력연료(주)가 지원한 '우라늄스크랩 정제공정 기술개발'로 연구되었음.

References

1. J. H. Park, *Nuclear Chemical Engineering*, 1st ed., 397-484, Hans House, Seoul, Republic of Korea (2012).
2. B. K. Kim, I. S. Jang, S. T. Hwang, J. H. Park, E. H. Kim, J. J. Park, and C. S. Choi, Nuclear fuel powder (UO_2) manufacturing

technology, *Chem. Ind. Technol*., **9**, 375-378 (1991).
3. K. S. Kim, K. W. Song, K. W. Kang, J. H. Kim, and Y. M. Kim, Properties of compacts and pellets made using bimodal-sized UO_2 powder, *J. Korean Nucl. Soc.*, **31**, 608-617 (1999).
4. P. G. Alfredson, Pilot Plant Development of Processes for the Production of Nuclear Grade Uranium Oxide, AAEC/E245, Australian Atomic Energy Commission, Lucas Heights, Australia (1972).
5. D. H. Jung, S. J. Lee, B. J. Lee, K. L. Jeon, J. N. Lee, J. M. Suh, I. K. Hwang, D. L. Jeong, and Y. H. Jo, Uranium dioxide fuel pellet including Ni oxide and Al oxide and the manufacturing method thereof, KR Patent, 10-1182290 (2012).
6. S. Lowell, J. E. Shields, M. A. Thomas, and M. Thommes, *Characterization of Porous Solids and Powders: Surface area, Pore Size and Density*, 326-337, Springer, Dordrecht, Netherlands (2004).
7. R. M. German, *Sintering: From Empirical Observations to Scientific Principles*, 102-104, Butterworth-Heinemann, Oxford, UK (2014).
8. R. M. German, *Sintering Theory and Practice*, Wiley, NY, USA (1996).
9. A. Kazuhiro and H. Shinichi, Method for measuring sintering degree of uranium dioxide powder, JP Patent, 1989-146181 (1989).
10. S. B. Lee, H. J. Kang, and M. S. Park, Chromaticity analysis of natural dyes extracted from sappan wood, gardenia, and mugwort, *Appl. Chem. Eng*., **27**, 325-329 (2016).
11. D. W. Green and R. H. Perry, *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, 8th ed., 2-27, McGraw Hill, NY, USA (2007).
12. M. J. O'Neil, P. E. Heckelman, C. B. Koch, K. J. Roman, C. M. Kenny, and M. R. D'Arecca, *The Merck Index*, 14th ed., 1694-1695, Merck & Co., Inc, NJ, USA (2006).
13. J. L. Woolfrey, *The Preparation and Calcination of Ammonium Uranates*, AAEC/TM476, Australian Atomic Energy Commission, Sydney, Australia (1968).