

1980年度 研究報告書

우라늄 精鍊에 관한 研究

- Yellow Cake 의 精製 -

Studies on Uranium Ore Processing

KAERI

韓國 에너지 研究所

提 出 文

韓國에너지研究所長 貴下

이 報告書를 1980年度 研究報告書로 提出합니다.

課 題 名 ; 우라늄精鍊에 關한 研究

1980年 1月 31日

研究責任者 金 天 漢 (化學第 4 室)

研 究 員 朴 性 元

技 能 員 林 栽 寬

鄭 萬 教

要 約

仏蘭西 借款事業으로 来年 (1981) 10月頃까지 本 研究所에 導入豫定인 精鍊試驗工場의 成功的인 試運轉 및 伝受를 目的으로 国内産 우라늄 原鈹를 対象으로 仏蘭西 COGEMA (Compagnie Generale Des Materieres Nucleaires) 가 樹立한 精鍊工程의 化学 또는 化工學的인 技術內容을 檢討消化하는 한편 問題点의 發見과 解決에 関한 研究를 하였다.

昨年度 實驗結果 浸出過程에 있어서 産地가 다른 原鈹에 對하여는 COGEMA 에 의해 提示된 條件으로는 効率が 낮았기 때문에 黄酸과 酸化劑의 量을 增加시켜 좋은 結果를 얻었고 溶媒抽出과 逆抽出 그리고 Yellow Cake 의 沈澱過程 等に 對하여도 檢討研究한 結果 導入技術이 大體로 잘 되어 있음을 알았다.

앞으로 固液分離, 有機溶媒의 再生過程 그리고 浸出과 溶媒抽出의 連續的인 工程에 對하여 더 檢討研究하려고 한다.

SUMMARY

Chemical and chemical engineering techniques of the uranium ore processing established by France COGEMA (Compagnie Generale des Matieres Nucleaires) have been comprehensively reviewed in preparation for successful test operation of the pilot plant to be completed by the end of 1981.

It was found that the amount of sulfuric acid (75 Kg/t, ore) and sodium chlorate (2.5 Kg/t, ore) recommended by COGEMA should be increased up to 100 Kg/t, ore and 10 Kg/t, ore respectively to obtain satisfactory leach of uranium for some ore samples produced at the different pits of Goesan uranium mine.

Conditions of the other processes such as solvent extraction, stripping, and precipitation of yellow cake were generally agreed with the results of intensive studies done by this laboratory.

目 次

1. 結 論	5
2. 序 論	6
3. 実 験	8
4. 結果 및 論議	9
1) 浸出에 있어서 불란서 COGEMA 條件의 修正研究	9
i) 본항 原鈹	10
ii) 한성항 原鈹	11
iii) 개경항 原鈹	12
iv) 북이항 原鈹	12
2) 溶媒抽出에 関한 研究	13
i) Alamine 336 -Kerosene 濃度の 影響	13
ii) 陰이 온의 影響	14
가) Sulfate 濃度の 影響	15
나) 다른 陰이 온의 影響	15
iii) 有機相과 水溶液相比의 影響	15
iv) pH 의 影響	16
v) 金屬元素의 影響	16
3) 逆抽出에 関한 研究	17
i) 塩化나트륨 濃度の 影響	17
ii) pH 의 影響	17

iii) 其他成分의 影響	18
4) Yellow Cake의 沈澱에 關한 研究	18
參 考 文 獻	39

表 目 次

1 . Result of Leach of Uranium Ores by COGEMA Condition	21
2 . Effect of the Amount of Sulfuric Acid on Leach and pH	22
3 . Effect of the Amount of Sodium Chlorate on Leach and emf	23
4 . Effect of the Concentration of Alamine 336 in Kerosene on Extractability of Uranium	24
5 . Effect of Sulfate Concentration on Extractability of Uranium	24
6 . Effect of O/A Ratio(R_2^0) on Extractability of Uranium	25
7 . Effect of the Concentration of Sodium Chloride on Stripping of Uranium	25
8 . Effect of pH on Stripping of Uranium	25
9 . Effect of MgO and Duration of Reaction on the Grade of Yellow Cake and the Recovery of Uranium	26
10 . Comparison of Contents of Uranium and Other Impurities in Yellow Cake	27

그림 목차

1 . Effect of the Amount of Sulfuric Acid on Leach	28
2 . Effect of the Amount of Sulfuric Acid on pH after Leach	29
3 . Effect of the Amount of Sodium Chlorate on Leach	30
4 . Effect of the Amount of Sodium Chlorate on emf after Leach	31
5 . Effect of the Concentration of Alamine 336 in Kerosene on Extractability of Uranium	32
6 . Effect of Sulfate Concentration on Extractability of Uranium	33
7 . Effect of Anions on Extractability of Uranium	34
8 . Effect of O/A Ratis (R_2^0) on Extractability of Uranium	35
9 . Effect of pH on Extractability of Uranium	36
10 . Effect of Concentration of Sodium Chloride on Stripping of Uranium	37
11 . Effect of pH on Stripping of Uranium	38

1. 結 論

昨年度 実験結果 不蘭서 COGEMA에서 提示한 浸出條件으로는 浸出率이 낮았던 富含量이 300 ppm 以上の 試料, 即 槐山鉍山의 本항, 한성항, 개경항과 북이항에서 産出된 原鉍들에 對하여 再 檢討한 結果 原鉍 1 噸 黃酸 100 kg, 酸化劑 NaClO_3 10 kg 에 相當하는 量까지 增加시킴으로써 滿足한 浸出效率을 얻었다.

다음으로 溶媒抽出, 逆抽出 그리고 Yellow Cake 의 浸澱過程등을 研究檢討한 結果 各過程의 最適條件은 다음과 같았다.

1) 溶媒抽出: Alamine 336-Kerosene 의 濃度 0.1 M, 浸出液의 pH 1, emf 840 mV, R_0 1.25 일때 抽出率의 最適 條件이었으며 黃酸濃度가 增加할수록 抽出率은 감소했다.

2) 逆抽出: 逆抽出液의 NaCl 濃度は 58.5 g / l 이고 pH 는 1.0 그리고 有機相과 水溶液相의 比 R_0 는 1.25 이었다.

3) Yellow Cake 의 沈澱: 沈澱劑로써 MgO 의 量은 이론치의 150 %이고 反應溫度 40 °C, 沈澱時間은 4 時間이 適合하였다.

상기와 같이 本 實驗에서 구한 最適條件들은 COGEMA 에서 提示한 條件과 大體적으로 一致하였다. 따라서 지금까지 檢討研究한 COGEMA 工程中 浸出過程을 제외하고는 대체적으로 國産原鉍精鍊에 適合한 工程임을 確認하였다.

2. 序 論

本 研究所의 仏蘭西 借款事業의 하나인 우라늄 精鍊工程과 試驗工場의 導入이 1981年 後半期까지는 이루어져서 試運轉을 完了 하기로 되어 있다. 이는 国内資源의 開發研究에는 勿論 精鍊에 關한 核週期技術의 蓄積을 早期에 達成하려는데 目的이 있는 것이다.

1977年 末에 忠北 槐山地區에서 産出되는 우라늄品位가 400ppm 程度의 原鈹을 불란서 COGEMA에 보내어 工程과 試驗施設을 設計하도록 依頼한 結果 1978年 3月에 工程에 關한 研究報告書를 本 研究所에 보내온 것이다(1).

故로 本 研究室에서는 成功的인 試運轉과 技術伝授에 萬全을 기할 目的으로 報告書內容의 化学 및 化工學的인 面을 檢討하여 問題點을 發見하고 解決하려는 研究를 하고 있다.

불란서 COGEMA에서 樹立한 精鍊工程은 原鈹의 破碎 - 酸浸出 - 固液分離 - 溶媒抽出 - 逆抽出 - 沈澱의 順序로 Yellow Cake를 生産하는 過程으로 되어 있다.

이 技術에 關한 檢討研究는 本 研究室에서 1979年 初부터 始作하여 그해에는 酸浸出過程까지 徹底히 實驗하여 불란서 COGEMA에 보냈던 試料에 對하여는 最適의 條件下에서 90%의 浸出率을 얻을 수 있음을 確認하였다. 그러나 皮山鈹山의 10個 향으로부터 産出된 原鈹에 對하여 위의 浸出條件으로 各各 試驗한 結果는 표 1과 같은데 楸성상, 하향의 原鈹을 除外하고는 浸出率이 産

원문누락

원문누락

4 . 結 果 및 論 議

1) 浸出에 있어서 불란서 COGEMA 條件의 修正研究

當初에 불란서에 보낸 原鑛試料에 對하여 COGEMA 에서 確立한 浸出條件 即 原鑛의 粒度 : $417 \mu m$ 酸度 : $75 kg, H_2SO_4 / t, ore$, 酸化劑 : $2.5 kg NaClO_3 / t, ore$, 固液比 (L/S) : 0.7, 浸出溫度 : $65^\circ C$, 그리고 浸出時間 : 2 hrs 일 경우 COGEMA 에 보낸 것과 同一한 試料과 특성上, 下항의 것들에 對하여는 滿足스런 結果를 얻었으나 다른 試料에 對하여서는 浸出率이 나쁘다는 事實은 序論에서 指摘한 대로이다 (Table 1 참조).

故로 이들중 U_3O_8 品位가 300 ppm 以上이 되는 본항, 한성항, 개경항, 북이항에서 産出된 原鑛에 對하여 浸出時의 條件 中 가장 重要한 變化要素인 黃酸과 酸化劑의 使用量을 增加시켜서 浸出率을 向上시키고 pH 와 emf 를 測定하여 黃酸과 酸化劑의 所要量과의 關係를 說明하였다.

즉 黃酸의 使用量을 $100 kg / t, ore$ 에 相當하는 量까지 增加시켰을때 浸出率과 浸出後 溶液의 pH 를 測定하여 Table 2 에 표시하였고 다시 Fig.1 과 Fig.2 에 浸出率과 pH 變化를 각각 나타냈다. 黃酸을 $100 kg / t, ore$ 로 증가시키고 酸化劑 $NaClO_3$ 의 量도 $10 kg / t, ore$ 의 比率로 加했을 境遇의 浸出率과 emf 變化를 測定한 結果는 Table 3 에 그리고 Fig.3 과 4 와 같다.

一般的으로 酸浸出後 溶液의 pH는 1 정도이고 emf 는 410 mV

가량이 되도록 酸도와 酸化劑량을 調節해야 한다.

다음에 각 항의 試料別로 黃酸과 酸化劑의 增加量에 따른 浸出率의 影響을 고찰하였다.

I) 본항 原鑛

黃酸量에 따른 浸出效率研究에서는 Fig.1에서 볼 수 있는 바와 같이 黃酸量이 COGEMA에서 제시한 $75 \text{ kg H}_2\text{SO}_4/\text{t, ore}$ 일 경우에는 浸出效率이 겨우 45%에 지나지 않으나, 酸의 量에 따라 浸出率이 약간씩 增加해 黃酸의 量을 $100 \text{ kg H}_2\text{SO}_4/\text{t, ore}$ 까지 增加시켰을 때 浸出率이 60%로 약 15% 정도 增加하는 것을 알 수 있다. 또한 Fig.2의 산의 量에 따른 pH의 變化에 對한 圖表에서 알 수 있듯이 黃酸의 量 $100 \text{ kg}/\text{t, ore}$ 정도에서 最適 pH인 1.0에 근사한 0.8 정도에서 一定한 한계치에 도달하는 것을 볼 수 있으며 이러한 事實들은 본항原鑛의 境遇 약 $100 \text{ kg}/\text{t, ore}$ 의 酸의 量이 酸浸出의 最適酸의 量임을 證明하여 주고 있다.

또한 酸化劑의 量에 따른 浸出研究에서는 Fig.3에서 볼 수 있듯이 산화제인 NaClO_3 를 COGEMA에서 提示한 條件인 鑛石 ton 당 2.5 kg 의 비율로 使用하였을 경우 最終의 emf가 360 mV로 우라늄 4 價가 6 價로 모두 酸化되기 위한 最適條件인 약 410 mV에 미달되는 것을 알 수 있다. 따라서 最適酸의 量인 $100 \text{ kg H}_2\text{SO}_4/\text{t, ore}$ 의 條件에서 酸化劑의 量을 增加시켰을 경우 浸出率이 $2.5 \text{ kg NaClO}_3/\text{t, Ore}$ 일 경우의 65%에서 酸化劑량을

10 kg $\text{NaClO}_3/\text{t, ore}$ 로 增加시켰을 때 95%까지 增加하는 것을 볼 수 있으며, 酸化劑量에 따른 emf의 變化에 依하면 그때의 最終 emf가 浸出의 最適條件인 410 mV라는 것도 알 수 있다.

그러므로 본항原鑛의 경우 最適浸出條件은 黃酸量 100kg $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{t, ore}$, 酸化劑의 量 10 kg $\text{NaClO}_3/\text{t, ore}$ 라는 것을 알 수 있었으며 위의 條件에서 95%의 만족할 만한 浸出率을 얻을 수 있었다.

II) 한성항 原鑛

浸出效率은 酸量에 따라 점차 增加하는 것을 알 수 있으며 鑛石 ton當 100 kg의 黃酸을 使用하였을 경우 65%까지의 浸出效率을 얻을 수 있었다.

또한 酸의 量에 따른 pH의 變化는 酸의 量에 따라 큰 差가 없이 pH 1.4 정도에서 일정하며 酸의 量에 따른 浸出率이 한계치에 도달하지 않고 점점 增加할 것이라는 事實을 예측 할 수 있다.

酸化劑가 浸出效率에 미치는 影響에 關한 研究는 鑛石 ton當 2.5 kg의 NaClO_3 를 酸化劑로 첨가 할 時, 이미 最適의 emf인 410 mV를 초과하는 것을 알 수 있으며, 이러한 事實은 酸化劑를 增加시켜도 浸出率에는 전혀 影響을 미치지 않을 것이라는 事實을 예측할 수 있는데 이것은 浸出率의 結果가 이 事實을 證明해 주고 있다.

以上の 事實을 綜合하면 한성항 原鑛의 境遇 浸出의 最適條件

으로 emf가 410 mV 정도로 한다면 酸化劑의 量은 鑛石 ton當 1.5 kg NaClO₃ 만도 充分하리라는 事實을 알 수 있다. 그러므로 다만 酸의 量을 增加시킬 수록 浸出率이 약간씩 增加할 따름이라는 것을 豫測할 수가 있는 것이다.

Ⅲ) 개경항 原鑛

앞서 두 항의 境遇와 마찬가지로 酸의 量이 增加함에 따라 浸出率이 增加하며, 또한 酸化劑量에 따라서도 浸出率이 상당히 增加하는 것을 알 수 있었다.

最適의 酸化劑量은 COGEMA條件의 2배 가량인 5 kg NaClO₃/t, ore라는 것을 알 수 있으며 酸의 量 100 kg H₂SO₄/t, ore일 境遇 80%의 浸出率을 얻을 수 있었다. 한성항과 마찬가지로 酸의 量을 增加시킬수록 浸出率이 약간씩 增加할 것이라는 것을 예측 할 수 있다.

Ⅳ) 북이항 原鑛

最適酸化劑의 量은 6.0 kg NaClO₃/t, ore이고 黃酸을 100 kg/t, ore를 使用하여도 浸出後 溶液의 pH가 1.8이라는 事實은 酸의 量이 상당히 부족하다는 것을 알 수 있다. 또한 酸의 量이 增加함에 따라 浸出率이 比較的 完만하게 增加하는 것을 볼 수 있으며 이는 북이항의 境遇 보다 높은 浸出率을 얻기 위해서는 黃酸이 100 kg/t, ore 이상의 비율로 使用하여 浸出을 하여야만 한다는 事實을 알 수 있다.

2) 溶媒抽出에 관한 研究

有機溶媒로서 Alamine 336-Kerosene 을 利用한 우라늄抽出의 境遇 抽出率에 影響을 미치는 主要인자들은 pH, 온도, Effective Free Amine Sulfate 濃度, 우라늄濃度, 우라늄이온과 경쟁하는 다른 金屬이온의 濃度, 그리고 陰이온 交換體인 Amine 과의 結合에 경쟁하는 黃酸鹽이온이나 다른 陰이온의 濃度 등이다.

위와같은 因子들 外에 플라브멘이 多量 포함되어 있는 境遇 우라늄과 같이 抽出되는 것을 防止하여주기 위해서 分배계수가 낮은 6價상태로 酸化시켜주도록 溶液의 emf 를 840 mV 以上으로 調定하여야 하며 또한 Third Phase 의 生成을 防止하기 위해서 高價의 알콜(여기서는 Tridecanol 을 사용) 을 3% 가량 抽出液에 添加하여야 한다.

COGEMA 에서 提示한 溶媒抽出의 條件은 Kerosene 에 Alamine 336 濃度 0.075M, Tridecanol 3% 인 有機溶媒와 水溶液의 pH 1, emf 840mV 그리고 우라늄濃度 0.342g/l, Sulfate 濃度 60.95g/l 일 境遇 分배계수 (Distribution Coefficient) 가 80 이고 實際로 O/A 비가 1.25 인 4 단계의 溶媒抽出工程으로 되어있다.

따라서 本 實驗에서는 COGEMA 에서 提示한 條件을 確認함과 同時에 溶媒抽出의 最適條件을 確立하기 위해서 먼저 순수 Uranyl sulfate 溶液을 使用하여 우라늄의 抽出率을 比較하므로써 抽出時 여러가지의 影響을 高찰 하였다.

1) Alamine 336 - Kerosene 濃度の 影響

稀釋劑인 Kerosene 에 對한 抽出劑 Alamine 336 의 濃度の

變化에 따른 우라늄抽出의 影響을 調査하기 위하여 Alamine 336의 濃度를 0.050M에서 0.150M까지 變化시켜 만든 各各의 溶媒 100ml로 5분간 흔들어서 1回 抽出하고 그 有機層의 우라늄濃度를 分析하여 抽出率을 測定한 結果는 Table 4 및 Fig. 5와 같다. 이에 의하면 Alamine 336의 濃度가 0.1M 以上이 最適條件임을 알 수 있는데 이 事實은 Floth(3)와 Coleman(4) 등의 結果와도 잘 一致하며 大體로 Alamine 336과 같이 Tertiary alkylamine의 경우 0.1M이 適當한 것으로 利用되고있다. 그러나 이 濃度는 COGEMA에서 提示한 0.075M과는 약간의 差異가 있으나 실제로 導入工程은 4段階의 抽出過程이므로 別 問題는 없을 것이다.

本 實驗에서는 순수한 우라늄溶液을 사용하였기 때문에 Third phase의 形成을 防止하기 위한 Modifier로써 Tridecanol을 添加하지 않았다.

II) 陰이온의 影響

一般的으로 귀액 (Pregnant solution) 中 陰이온의 濃度가 높을수록 우라늄분배계수 (Distribution Coefficient)가 낮아진다는 것은 여러사람들에 의해서 發表된 바 있다 (3, 4, 5). 이 이유는 우라늄이 $UO_2(SO_4)_2^{2-}$ 등의 陰이온 形態로 Alamine 336에 抽出되므로 다른 共存하는 陰이온과의 競爭이 생기기 때문이라고 볼 수 있다. 다음에 黃酸鹽의 濃度에 對한 實驗結果와 다른 몇가지 陰이온의 影響에 대하여 고찰하였다.

가) Sulfate 濃度の 影響

溶液의 pH를 1로 조정하고 黃酸鹽으로 Na_2SO_4 를 가하여 濃度を 變化시켰을 때의 結果는 Table 5 및 Fig.6 과 같다. 여기서 볼 수 있듯이 SO_4 농도의 增加에 따라 抽出率이 현저하게 감소한다. Crouse(5)가 發表한 結果에 의하면 Tri-n-Octylamine을 抽出劑로 使用하였을 境遇 Sulfate 濃도가 0.3M에서 1.5M로 增加할 때 우라늄추출율이 10분의 1로 감소하였으며 본 실험에서와 같이 Alamine 336을 使用하였을 경우는 더 많이 감소하는 것을 볼 수 있다. Floth(3)와 Taichi Sato(6)등의 報告에 의하면 初期 Sulfate 濃도가 0.1 ~ 0.25M 정도에서 最大의 抽出率을 얻을 수 있다고 報告하였다.

나) 다른 陰이온의 影響

Sulfate外에 우라늄抽出에 크게 影響을 미치는 이온들 中에는 Phosphate, Chloride, Fluoride, Nitrate 등이 있다.

本 實驗에서는 이들 이온들의 影響에 關한 實驗은 하지 않았으나 Crouse(5)나 Coleman(4)등의 結果를 보면 Chloride, Phosphate, Fluoride 등은 Sulfate와 거의 같은 정도로 影響을 미치며 Nitrate의 경우 가장 심해 Nitrate의 濃도가 0에서 0.25 M로 증가할 때 分배계수가 만분의 1 정도로 감소하는 것으로 보고 되어 있다 (Fig.7).

Ⅲ) 有機相과 水溶液相比 (R_f)의 影響

0.1M Alamine 336-Kerosene으로 R_f 에 따른 우라늄 抽

出率에 關한 影響을 試驗한 結果는 Table 6 및 Fig.8 과 같다.

수용액중의 우라늄濃度가 증가함에 따라 曲線이 오른쪽으로 약간씩 이동하겠지만 本 實驗條件에서는 R_0 가 0.5~1.0 정도에서 最適條件이라는 것을 알 수 있었다. 그러나 R_0 가 클 경우 유기층의 Emulsion만 防止된다면 抽出率에는 影響이 없을 것으로 예측되며 실제로 原鑛의 浸出液으로 부터 抽出時 COGEMA 에서 提示한 造業條件은 $R_0 = 1.25$ 이다.

IV) pH의 影響

水溶液中の Free acid量에 따른 抽出率은 Fig.9에서 볼 수 있는 바와 같이 pH 1.0 以上에서는 抽出率이 거의 一定한 것을 볼 수 있으며, pH 0.5 以下에서는 Third Phase가 形成되어 溶媒抽出이 不可能하였다. 이러한 事實은 酸度가 增加할수록 Bisulfate가 많이 生成되며 또한 Bisulfate는 Sulfate보다 Amine과 더 잘 結合하여 용매의 용해도를 저하시키는 化合物을 形成하는 관계로 Third Phase가 形成되며 따라서 抽出率도 저하시킬뿐 아니라 工程에 곤란을 가져올 수 있다(4). 그러나 반면 pH가 너무 올라갈수록 Emulsion이 生成되는 경향이 커지며 상분리 시간이 현저하게 길어진다는 것도 알 수 있었다.

따라서 造業에 적당한 pH는 1.0 ~ 1.5 정도인 것이다.

V) 金屬元素의 影響

우라늄抽出率에 주로 影響을 미치는 金屬元素로는 몰리브덴, 바나듐, 철 등의 成分이 있겠으나 本 實驗에서는 이들 各各에 對한 影響을 考察하지 않고 원광의 酸浸出液으로부터 抽出率을 시험하여 比較하였다.

여기서 使用한 原鑛에는 MnO_3 570ppm, V_2O_5 0.83%, FeO 2.84% 들어 있었다. 浸出液中の U_3O_8 농도는 882ppm인데 0.1M Alamine 336-Kerosene 용액으로 1회 추출하였을 경우 91.6%의 추출율을 얻었다. 이는 Table 4에서와 같이 99.76%와는 多少 差異가 있지만 實際工程은 여러 단계의 抽出過程이므로 우라늄 회수에는 지장이 없을 것이다.

3) 逆抽出 (Stripping)에 關한 研究

鹽化나트륨 (NaCl) 용액을 利用한 우라늄의 逆抽出 工程에 影響을 미치는 主要 因子들은 수용액中 鹽化나트륨濃度, pH, 유기층과 수층의 比 (R_0), 그리고 불순물의 含量 等이다.

COGEMA 보고서에 의하면 逆抽出工程에 使用되는 수용액은 NaCl 58.5g/l 이고 그 外에도 Na_2SO_4 28.7g/l, $MgSO_4$ 13g/l, H_2SO_4 5g/l 으로 되어 있고 유기층과 수층의 比 (R_0) 는 1.25이다.

本 實驗에서는 순수우라늄을 使用한 추출액에서 始作하여 逆抽出液의 NaCl 농도와 pH에 對한 影響을 高찰하여 最適條件을 確認 하였으며, 또한 실제로 우라늄원광으로 부터의 浸출용액을 利用하여 위에서 구한 最適條件에서 逆抽出實驗을 통하여 불순물이 역추출에 미치는 影響을 總괄적으로 高찰하였다.

I) 鹽化나트륨 濃度の 影響

다른 조업변수는 COGEMA에서 提示한 조건과 同一하게 조정된 후 鹽化나트륨의 濃度を 變化시켰을때의 結果는 Table 7과 같다.

鹽化나트륨의 濃도가 약 58g/l 以上에서는 逆抽出率이 一定한 값을 갖는다는 것을 알 수 있다.

따라서 COGEMA에서 提示한 NaCl 58.5g/l 의 역추출조건은 적당한 것으로 사료된다.

II) pH의 影響

위와 같은 방법으로 NaCl 농도를 60g/l로 일정히하고 H₂SO₄를 사용하여 pH를 변화시켰을 때의 역추출율은 Table 8 및 Fig.11과 같으며 pH가 낮을수록 역추출율이 약간씩 증가함을 알 수 있으며 또한 상분리가 빨리 일어나는 것도 알 수 있었다.

이러한 결과는 Crouse (5)가發表한事實과도 잘一致하였다. 그러나 pH를 낮게하기 위하여 酸이 많이 사용될수록 Yellow Cake 침전과정에서 알카리가 많이 소모되므로 COGEMA에서提示한 5g/l의 黄酸의 量이 pH조절에 적당한 것으로 사료된다.

III) 其他成分의 影響

이에 關한 實驗도 抽出率에 對한 影響을 調查할 경우와 마찬가지로 MoO₃ 570 ppm, V₂O₅ 0.83 %, P₂O₅ 0.85 %, FeO 2.84 %, Al₂O₃ 8.10 % 그리고 SiO₂ 55.8 %가 함유된 원광을 浸出한 溶液으로부터 抽出過程을 거친 유기층의 U₃O₈ 濃度는 2125 ppm이었는데 이를 COGEMA 조건으로 1回 逆抽出한 結果는 96.94%의 回收率을 얻었다. 이 結果는 순수한 우라늄을 使用하여 實驗하였을 境遇(Table 7과 8) 보다 좋은 結果임을 알 수 있다. 이에 關한 理由는 장차 밝힐 豫定이다. 순수한 용액의 實驗에서 보다 실제 工程에서의 경우가 더 有利함을 의미한다.

4) Yellow Cake의 침전에 關한 研究

Yellow Cake의 침전에 關한 化學은 매우 복잡하여 침전조건에 따라 沈澱化合物의 組成이 決定된다. 즉 pH, 沈澱時間, 溫

度, 沈澱劑의 加하는 速度, 그리고 역추출溶液中の 불순물의 含量 등이 Yellow Cake 組成과 品位에 主로 影響을 미친다.

溫度에 對한 影響은 溫度가 높을 수록 우라늄 沈澱速度가 빨라질 것으로 예측되며 實際로 40℃~90℃(1,7)에서 조업되고 있으며 COGEMA에서 提示한 條件은 40℃이다.

pH 및 沈澱時間에 對한 影響은 마지막 pH가 重要한 것이 아니라 어느 pH조건에서 얼마동안 '반응을 시켰느냐가 가장 重要한 變數이다.

따라서 本 實驗에서는 沈澱溫度는 COGEMA에서 提示한 40℃를 유지시키며 마그네시아(MgO)를 添加하는 方法과 pH에 따른 反應 時間變化에 對한 Yellow Cake 沈澱의 우라늄含量 및 수율에 관해서만 고찰하였다.

마그네시아 첨가방법 및 反應時間에 따른 沈澱수율 및 우라늄 品位를 측정하기 위해서 다음과 같은 3종류의 實驗을 수행하였으며 그 結果는 Table 9와 같다.

I) 原鑛의 浸出溶液에서 溶媒抽出, 逆抽出과정을 거친 우라늄용액(8.149g, U/l) 100 ml에 이론치의 250%인 1.1g의 MgO를 10 ml의 증류수에 개어서 一時에 넣고 40℃에서 4시간 동안 교반시키며 반응시킨 후 여과하여 120℃에서 24시간 건조시켰다.

II) 위와 같은 요령으로 우라늄용액(8.565g, U/l) 100 ml에 40℃에서 MgO 수용액을 0.0136g/min의 속도로 교반시키면서 서서히 가해 주었다. 이때는 이론치의 200%의 마그네시아를

加했고 마지막에서 沈澱溶液의 pH는 8.7이었으며 그때까지 걸린 시간은 1시간이었다.

Ⅲ) 이번에는 MgO 溶液을 아주 서서히 넣어주면서 4시간에 걸쳐 理論值의 150%인 MgO 0.64g을 加하였다.

마그네시아 溶液을 서서히 加해주었을 때를 관찰한 결과 pH 5에서부터 노란색의 沈澱이 생기기 시작하였으며 pH 5.6에서는 매우 진한 노란색의 沈澱이 형성되었다.

Table 9에서 보는바와 같이 실험 I)은 수율 및 우라늄 品位 모두가 만족스럽지 못하며 實驗 II)의 結果는 우라늄수율은 만족스러우나 마그네시아가 과량으로 들어간 관제로 Yellow Cake 中 우라늄 品位가 낮음을 알 수 있으며 또한 反應速度로 보아 마그네시아를 더욱 느리게 加해 주어야 한다는 것을 알 수가 있다.

實驗 III)의 結果는 우라늄수율 및 品位에서 만족스러운 結果를 얻을 수 있었으며 따라서 Yellow Cake 沈澱의 境遇 沈澱溫度 40℃에서 마그네시아를 1.6g/l, hr 정도의 느린 속도로 加해 주어야 하며 反應에 必要한 時間은 4시간이라는 것을 알 수 있다. 또한 이것은 COGEMA에서 提示한 沈澱條件과 잘 일치하였다.

Table 10에는 實驗 III)에서 얻은 Yellow Cake 中の 불순물의 分析值와 美國원자력위원회, Allied Chem 社에서 정한 불순물 허용치를 比較하였고 또한 COGEMA에서 實驗한 結果와도 比較하였다.

本 實驗에서 얻은 Yellow Cake 中の 불순물 함량이 모두 허용치 以內에 있음을 알 수 있으며 따라서 이것은 本 實驗에서 택한 우라늄精鍊工程이 槐山地區産 우라늄原鑛에 성공적으로 사용될 수 있다는 結果인 것이다.

Table 1. Result of Leach of Uranium Ores by COGEMA Condition.

Sample	Grade ppm U_3O_8	Leach, %
COGEMA Sample	596	90.3
본 항	344	26.2
덕 평 항	74	59.5
부 수 항	175	5.7
북 일 항	79	67.1
동 진 항	177	44.1
꽃 봉 항	72	33.3
한 성 항	361	46.0
개 경 항	301	34.2
북 이 항	523	10.9
옥 성 (상) 항	524	97.0
옥 성 (하) 항	178	94.9

Table 2. Effect of the Amount of Sulfuric Acid
on Leach and pH

Sample	H ₂ SO ₄ , kg/t	Leach, %	pH
본 항 (422 ppm U ₃ O ₈)	60	22.7	2.4
	75	45.9	2.02
	80	50.6	1.85
	90	56.7	1.0
	100	57.2	0.8
한 성 항 (329 ppm U ₃ O ₈)	60	43.8	1.5
	75	51.7	1.44
	80	52.9	1.42
	90	57.2	1.42
	100	65.4	1.40
개 경 항 (296 ppm U ₃ O ₈)	60	6.4	3.95
	75	29.1	2.65
	80	35.8	2.05
	90	39.2	1.85
	100	54.2	1.60
부 이 항 (566 ppm U ₃ O ₈)	60	18.7	3.05
	75	33.2	2.4
	80	38.5	2.05
	90	42.4	1.9
	100	46.3	1.8

Table 3. Effect of the Amount of Sodium Chlorate on Leach and emf

Sample	NaClO ₃ , kg/t	Leach, %	emf, mV
본 항 (422 ppm U ₃ O ₈)	2.5	65.06	360
	3.0	67.32	365
	3.5	70.78	360
	4.0	72.00	355
	6.0	81.45	375
	8.0	90.00	390
	10.0	96.91	410
한 성 항 (329 ppm U ₃ O ₈)	4.0	70.88	680
	5.0	71.20	690
	6.0	70.00	700
	8.0	70.29	700
	10.0	69.80	700
개 경 항 (296 ppm U ₃ O ₈)	2.5	54.9	280
	4.0	76.6	350
	5.0	78.6	375
	6.0	79.4	390
	8.0	79.9	410
복 이 항 (566 ppm U ₃ O ₈)	2.5	46.3	370
	4.0	58.48	485
	5.0	63.4	500
	6.0	69.53	515
	8.0	66.67	505
	10.0	68.3	525

Table 4. Effect of the Concentration of Alamine 336 in Kerosene on Extractability of Uranium

Aq.Phase, ml (213 ppm U ₃ O ₈)	Org.Phase (Alamine 336-Kerosene)		Extractability %	Remarks
	ml	M		
80	100	0.050	18.78	pH = 1.0 SO ₄ =0.1M emf=700mv
80	100	0.075	82.15	
80	100	0.100	99.76	
80	100	0.125	99.76	
80	100	0.150	99.76	

Table 5. Effect of Sulfate Concentration on Extractability of Uranium

Aq.Phase (276ppm U ₃ O ₈)		Org.Phase 0.1M Alamine 336 Kerosene, ml	Extractability %	Remarks
ml	SO ₄ , M			
80	0.50	100	99.64	pH = 1.0 emf=700mv
80	0.75	100	97.37	
80	1.00	100	90.13	
80	1.25	100	82.43	
80	1.50	100	81.52	

Table 6. Effect of O/A Ratio (R_a^0) on Extractability of Uranium

Aq. Phase, ml (536ppm U_3O_8)	Org. Phase, 0.1M Alamine 336 -Kerosene, ml	O/A Ratio	Extractability %	Remarks
100	25	0.25	88.62	pH = 1.0. $So_4 = 0.1M$ emf = 700 mV
100	50	0.50	99.16	
100	75	0.75	99.34	
100	100	1.00	99.25	
100	125	1.25	90.02	

Table 7. Effect of the Concentration of Sodium Chloride on Stripping of Uranium

Concentration of NaCl, g/l	40	50	60	70	80
Stripping, %	57.9	73.8	82.9	84.1	82.5

Table 8. Effect of pH on Stripping of Uranium

pH	1.0	1.5	2.0	2.5
Stripping, %	87.4	86.7	85.6	85.4

Table 9. Effect of MgO and Duration of Reaction on the Grade of Yellow Cake and the Recovery of Uranium

Test, No.	Added MgO %	Duration of Reaction, hrs	U Grade of Yellow Cake, %	U Recovery %
I)	250	4	60.9	94.4
II)	200	1	53.7	99.5
III)	150	4	69.03	99.9

Table 10. Comparison of Contents of Uranium and Other Impurities in Yellow Cake

Uranium and Impurities	This Lab Result %	COGEMA Result %	Tolerable Impurities in Yellow Cake	
			USAEC	Allied Chem.
Uranium	68.3	64.19	65.0 min	65.0 min
Iron	-	-	-	1.54
Molybdenum	0.11	0.0817	0.69	0.15
Vanadium	0.77	0.1060	1.26	0.23
Magnesium	2.9	6.50	-	-
Silicon	0.4	0.437	-	-
Arsenic	-	-	2.30	1.06
Thorium	-	-	2.30	-
Boron	-	-	0.23	0.15
Sulfate	-	0.05	11.5	12.3
Phosphate	1.51	0.56	4.6	1.1
Carbonate	-	-	4.6	2.0
Sodium	4.4	1.84	-	0.78

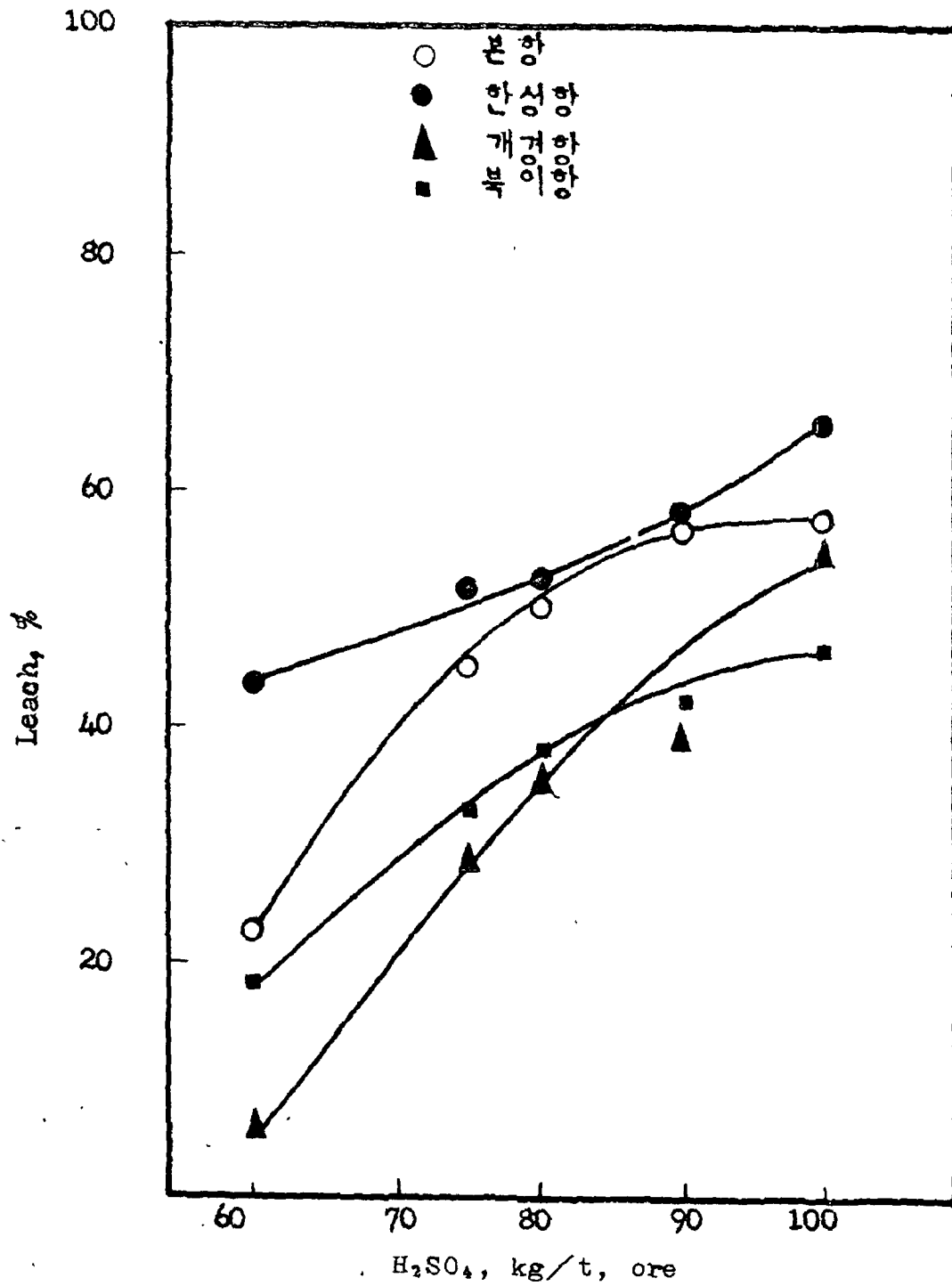


Fig 1. Effect of Amount of Sulfuric Acid on Leach.

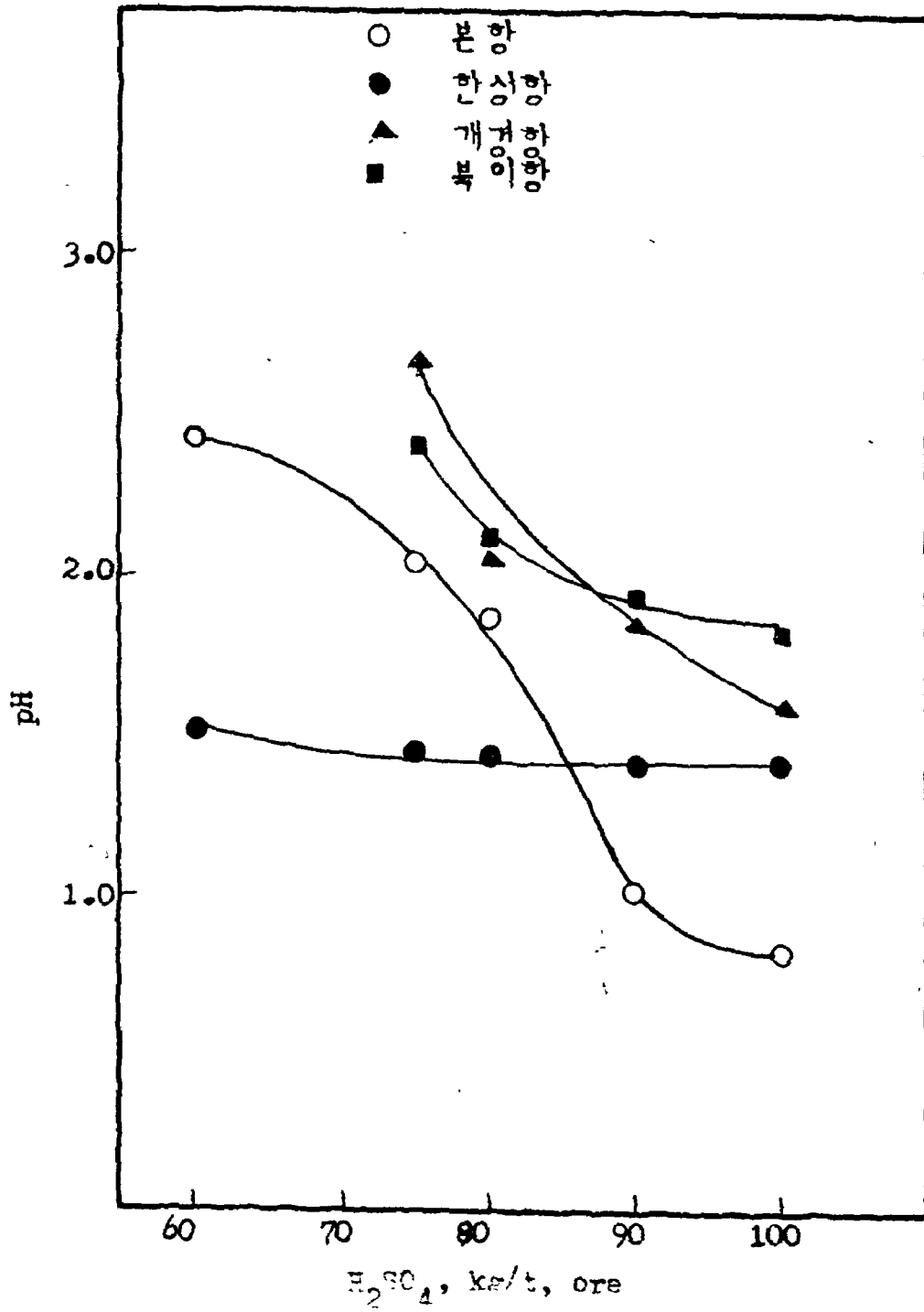


Fig. 2. Effect of the Amount of Sulfuric Acid on pH after Leach.

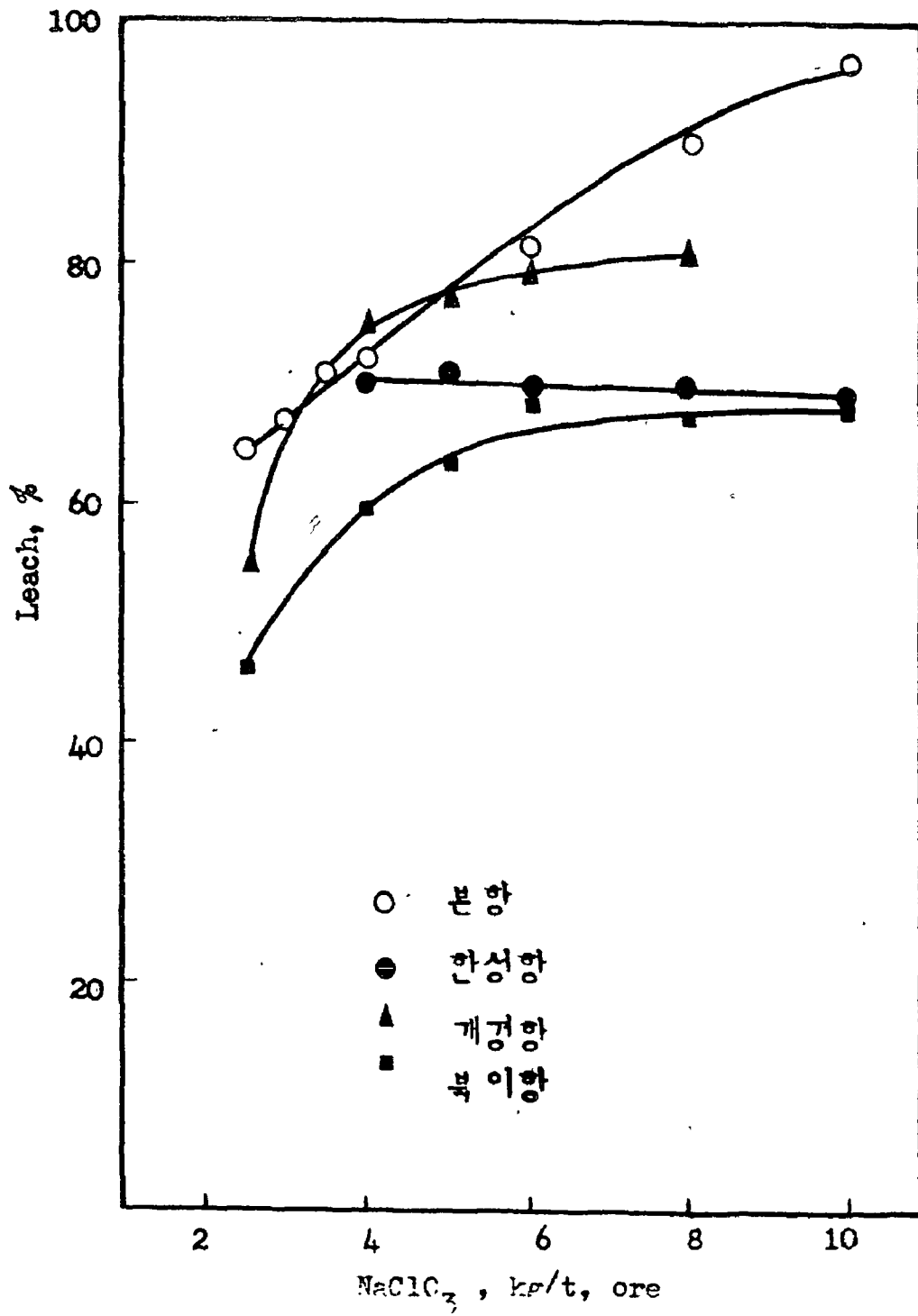


Fig. 3. Effect of the Amount of Sodium Chlorate on Leach.

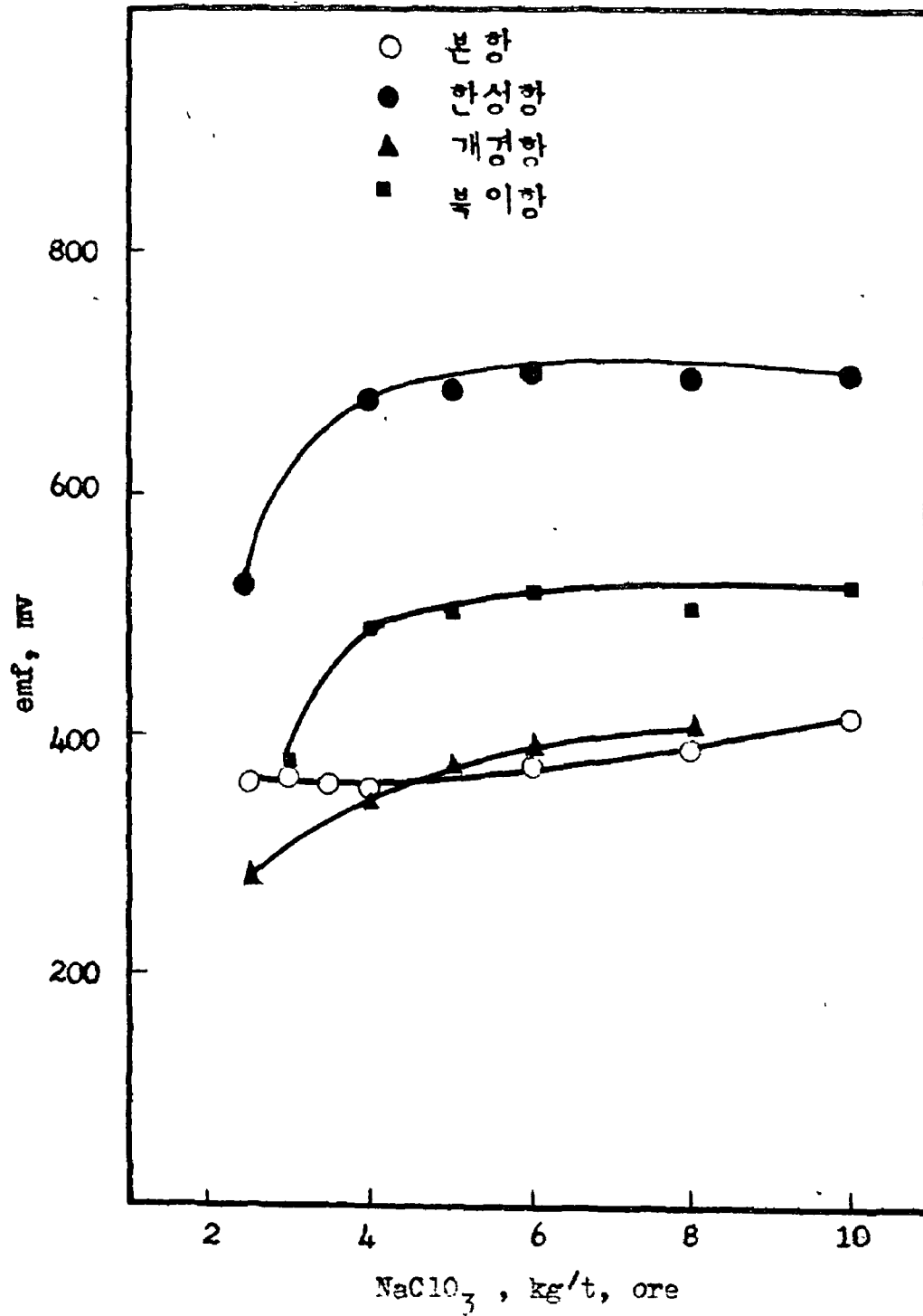


Fig. 4. Effect of the Amount of Sodium Chlorate on emf after Leach.

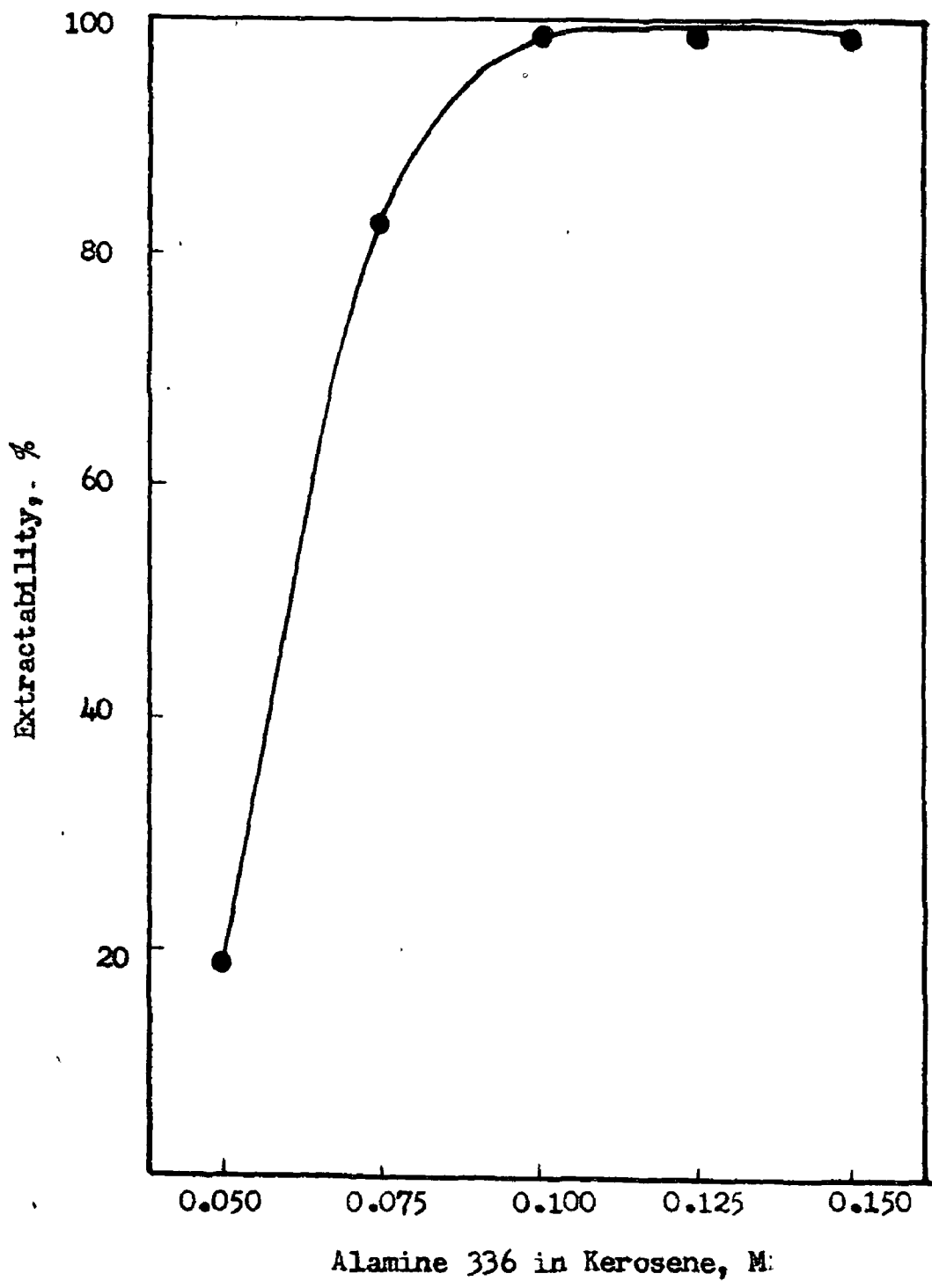


Fig. 5. Effect of the Concentration of Alamine 336 in Kerosene on Extractability of Uranium.

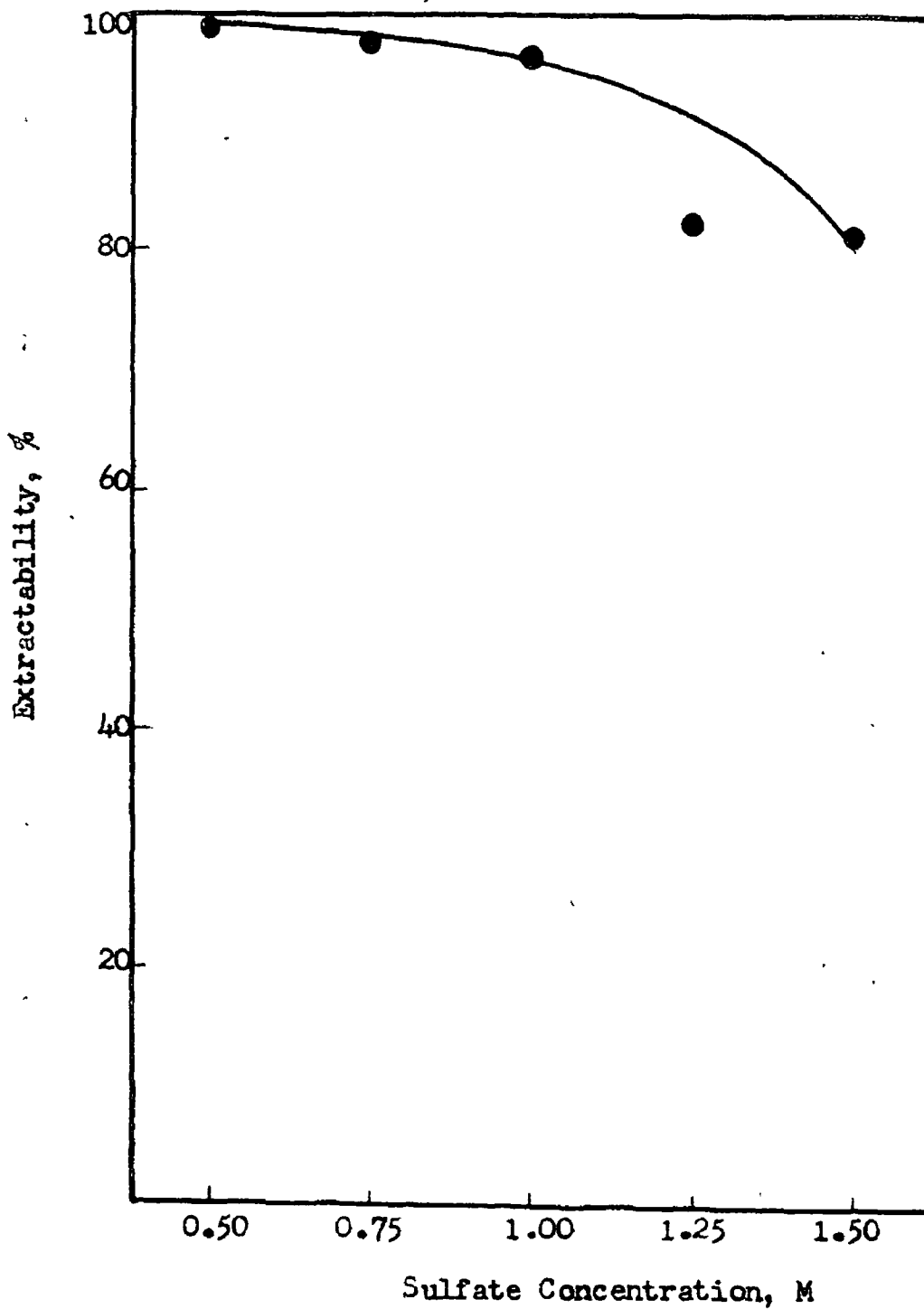


Fig. 6. Effect of Sulfate Concentration on Extractability of Uranium.

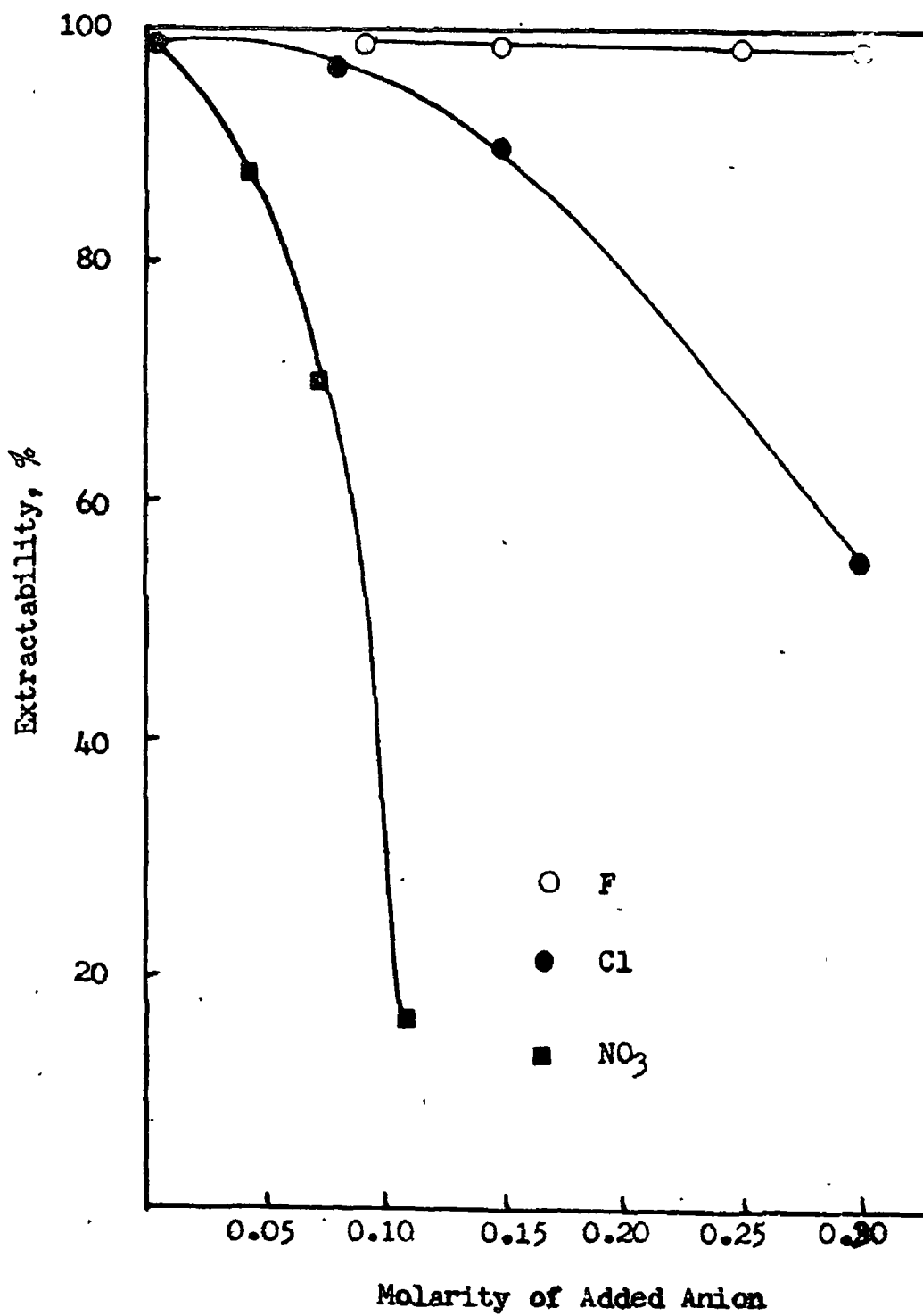


Fig. 7. Effect of Anions on Extractability of Uranium(5).

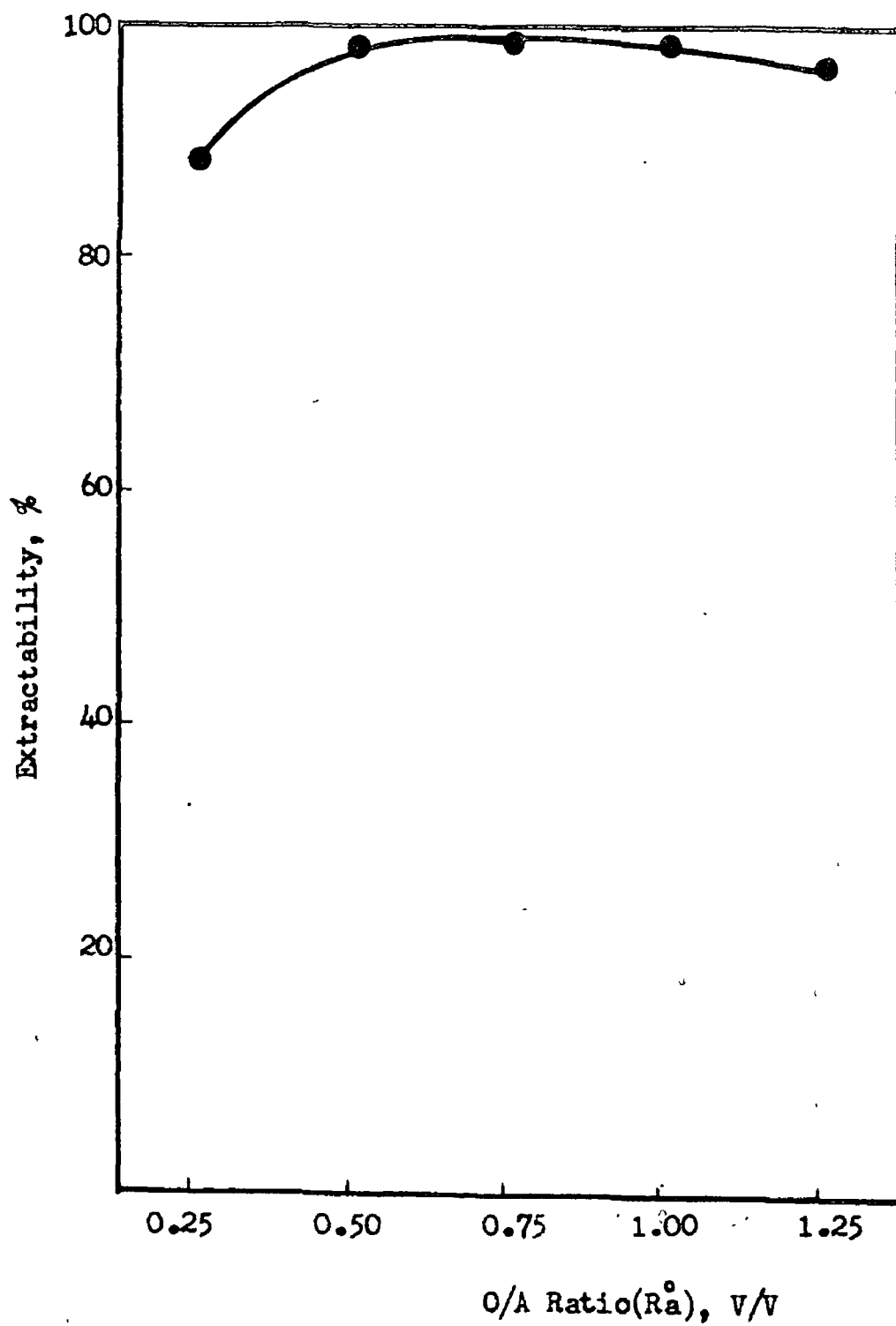


Fig. 8. Effect of O/A Ratio(Ra) on Extractability of Uranium.

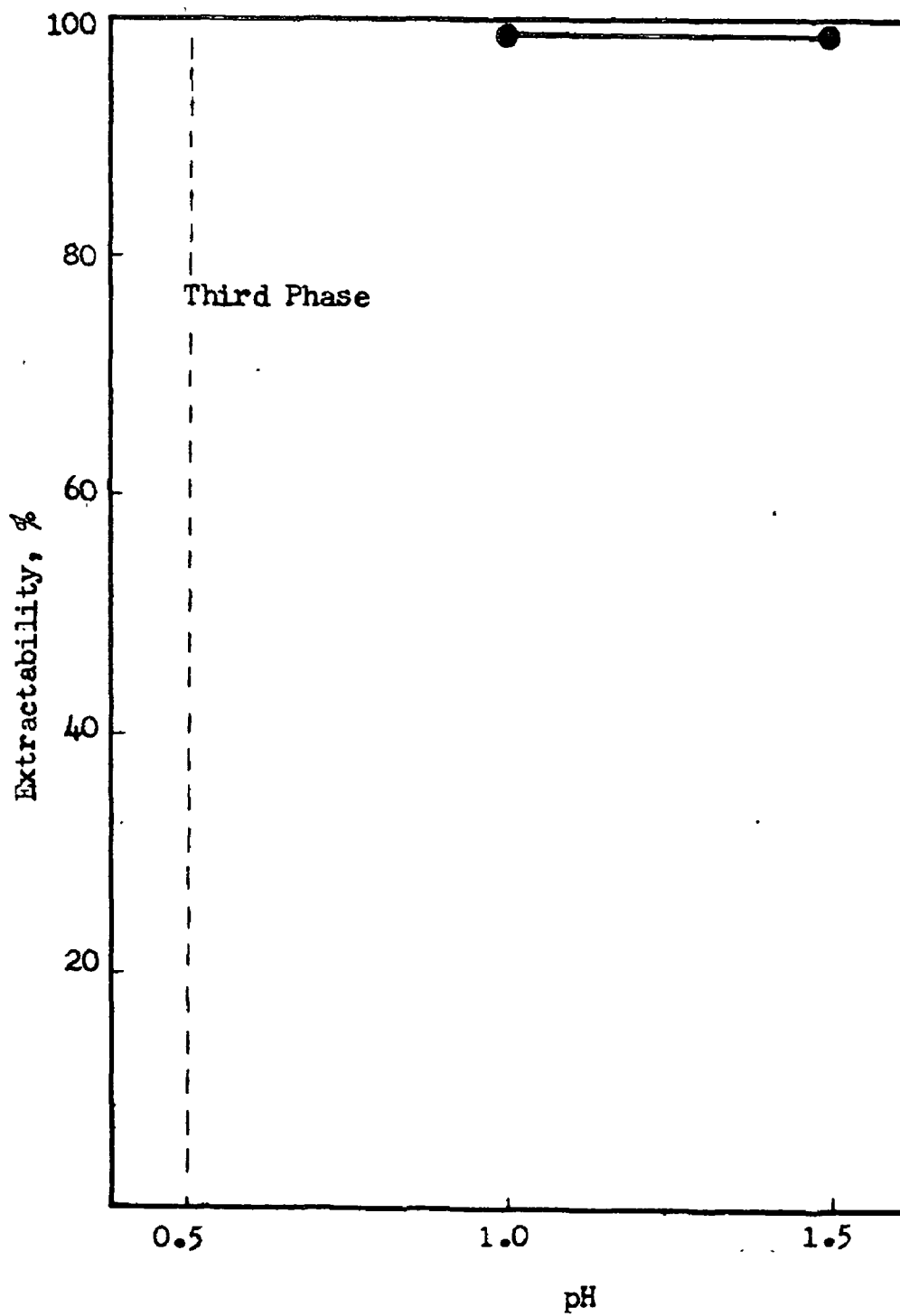


Fig. 9. Effect of pH on Extractability of Uranium .

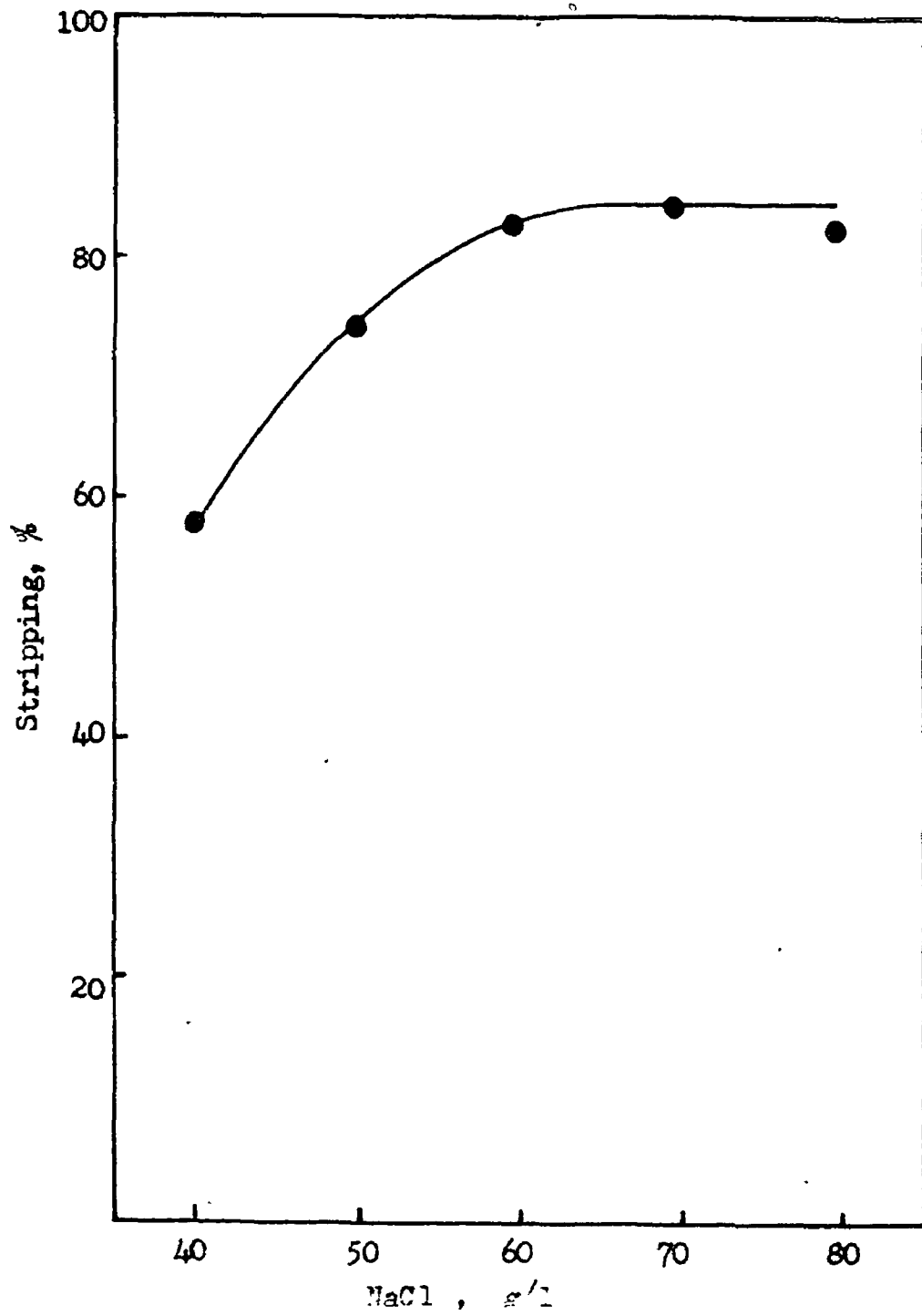


Fig. 10. Effect of Concentration of Sodium Chloride on Stripping of Uranium.

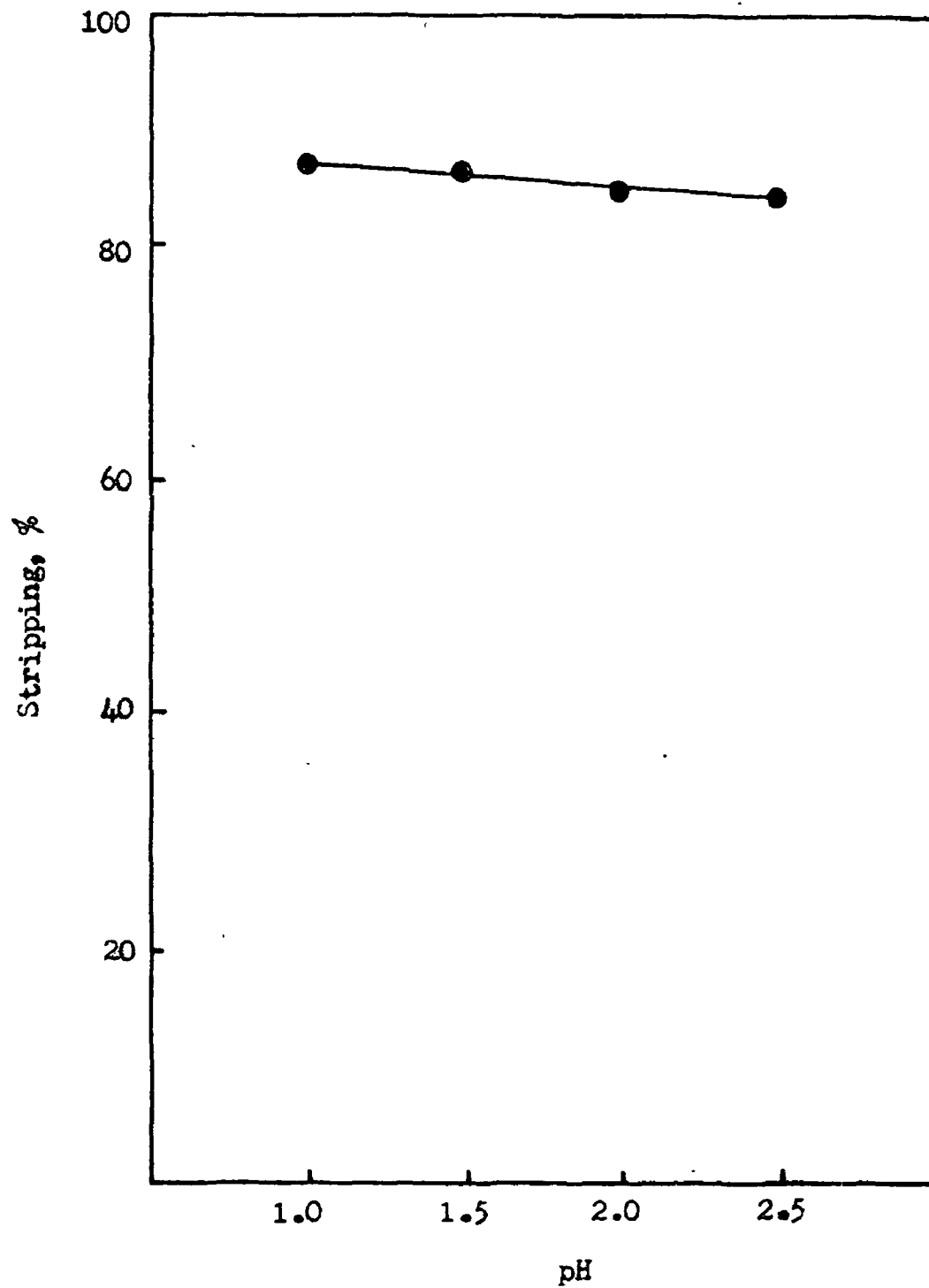


Fig. 11. Effect of pH on Stripping of Uranium.

參 考 文 獻

1. Ore Treatment Facility COGEMA Basic Laboratory Study, Final Report (p22), COGEMA Natural Uranium Branch (1978).
2. 김천한, 강영호등, 1979年度 研究報告書, 化學工程 技術開發(II) (1979).
3. B. Floth, A. Abrao, et al., Amine Extraction of Uranium, Molybdenum And Vanadium From Acid Leach Liquors, IAEA-SM-135/18.
4. C.F. Coleman, K.B. Brown, et al., Solvent Extraction With Alkyl Amines, I & EC, Vol. 50, No. 12, 1757(1958).
5. D. J. Crouse, K. B. Brown, Amine Extraction Processes For Uranium Recovery From Sulfate Liquors, Vol. 1, ORNL-1959(1955).
6. Taichi Sato, The Extraction of Uranium (VI) From Sulfuric Acid Solutions By Tri-n-Octylamine, J. Inorg. Nucl. Chem., 25, 441(1963).
7. F. R. Hartley, Conventional Processes to Produce Yellow Cake, AAEC/E238.

우라늄精鍊에 관한 研究

1981年 4月 日 印刷

1981年 4月 日 発行

發行人 車 宗 熙

發行處 韓國에너지研究所

서울特別市道峰区孔陵洞 170-2

電話 (433) 2081~9

印刷所 서울 印刷株式會社

73-8144, 0763

분수넘는 사치낭비 우리살림 파탄온다