

1981年度 研究報告書

精鍊技術에 관한 研究

— 固·液分離 및 連續操業 研究 —

Studies on Uranium Ore Processing

KAERI

韓國 에너지 研究所

# 提 出 文

韓國에너지研究所長 貫下

이 報告書를 1981年度 研究報告書로 提出합니다.

課 題 名：精鍊技術에 關한 研究

— 固 - 液分離 및 連續操業 研究 —

1982年 1月 31日

研究責任者 金 天 漢 (核週期研究室)

研 究 員 朴 性 元

崔 相 俊

林 栽 寬

鄭 萬 教

## 要 約

仏蘭西 借款事業으로 本 研究所에 導入된 우리늄精鍊試驗工場의 成功的인 試運転 및 精鍊技術의 蓄積을 위해서 槐山地区産 우리늄 原鉱을 對象으로 精鍊工程을 樹立한 仏蘭西 COGEMA 報告書의 技術的인 內容을 檢討 補完하는 同時에 操業上 問題點을 發見 解決하기 위한 研究를 去年度에 계속하여 遂行하였다.

固 - 液分離 研究에서는 固 - 液分離 工程中 가장 重要한 部分인 粉碎後 및 浸出後의 펄프에 對한 沈降 및 濾過實驗을 行하여 펄프의 特性에 따른 凝集劑의 種類 및 凝集의 最適條件을 구하였으며 沈降速度 및 펄프밀도로 부터 thickener 의 單位面積을 구하였다.

浸出, 溶媒抽出 및 逆抽出 研究에서는 그동안 얻은 回分式 研究結果를 토대로 連續操業裝置를 實驗室的 規模로 設計 製作하여 試驗工場 操業時 發生할 수 있는 問題點 發見 및 解決에 對備하는 研究를 遂行하였다. 또한 溶解度에 의한 有機溶媒損失率도 測定하였다.

精鍊工場 試運転用 原鉱試料選擇을 위한 浸出實驗에서는 採取가 容易하고 品位가 比較的 높은 本항, 북일항 및 북이항原鉱에 對한 浸出試驗을 遂行하였으며 이에따라 選擇된 북이항에서 採取한 試運転用 原鉱에 對해서도 浸出의 最適條件을 確立하기 위한 實驗을 遂行하였다.

앞으로는 實驗室에 設置된 micro-plant 및 pilot plant 를 活用  
國産 低品位 우라늄 鈷에 適合한 精鍊工程 確立 및 商用工場 建設에  
對備한 設計資料 確保가 要望된다.

## SUMMARY

In preparation for the test operation of the pilot plant recently constructed with the capacity of 3 tons ore per day in uranium ore processing, some technical research and preliminary studies were carried out.

In the study of solid-liquid separation, settling and filtering tests on slurries before and after leach were carried out for the establishment of optimum flocculating condition and the selection of flocculant compatible with the properties of slurry. From the data of settling velocity and final pulp density, thickener unit areas were also calculated.

In the study of continuous operation of leaching, solvent extraction and stripping process, laboratory scale continuous type reactors such as leaching tanks and mixer-settlers were constructed and tested prior to the test operation of pilot plant. The design parameters being used were appropriate for the successful operation and the results of continuous running for the efficiencies were very close to those of batch tests. There was no formation of third phase due to molybdenum content in solvent extraction even though the pregnant solution was not oxidized.

Organic solvent loss into aqueous phase by its solubility was also studied.

For the selection of uranium ore for the pilot plant, batch leaching tests have been done with the ores from three different pits in Goesan mine. Buk-ee pit ore was found to be adequate and the optimum leaching condition was examined for the test operation.

In the future it is required to develop the ore milling process for the low grade domestic uranium ore and to get the necessary scale-up data for the commercial plant using the micro-plant and pilot plant.

# 目 次

I. 結論 및 建議事項 .....	9
1. 結 論 .....	9
2. 建議事項 .....	10
II. 序 論 .....	12
III. 實 驗 .....	16
1. 固 - 液分離 研究 .....	16
가. 實驗裝置 .....	16
나. 試料 및 試藥 .....	16
다. 實驗方法 .....	16
1) 凝集劑溶液의 準備 .....	16
2) 沈降實驗 .....	17
3) 濾過實驗 .....	17
라. 結果 및 考察 .....	18
1) 沈降實驗 .....	18
가) 浸出前 펄프 .....	18
① 凝集劑 種類의 影響 .....	18
② 凝集劑 量의 影響 .....	19
③ 產地別 原鉍의 影響 .....	19
④ Thickener 單位面積 計算 .....	20

나) 浸出後 펄프 .....	20
① 凝集劑 種類의 影響 .....	20
② pH 및 塩濃度의 影響 .....	21
2) 濾過實驗 .....	21
가) 凝集劑 種類의 影響 .....	21
나) 凝集劑 量의 影響 .....	22
다) 塩濃度의 影響 .....	22
라) 原鉍의 影響 .....	23
2. 連続操業 研究 .....	23
가. 浸出工程 .....	23
1) 實驗裝置 .....	23
2) 試料 및 試藥 .....	25
3) 實驗方法 .....	26
4) 結果 및 考察 .....	27
나. 溶媒抽出 및 逆抽出 工程 .....	28
1) 實驗裝置 .....	28
가) 溶媒抽出裝置 .....	28
나) 逆抽出 및 溶媒再生 裝置 .....	29
2) 試料 및 試藥 .....	31
3) 實驗方法 .....	32
4) 結果 및 考察 .....	33
가) 溶媒抽出 .....	33



① 正常狀態 .....	33
② 正常狀態에서의 우라늄 및 不純物 分布 .....	33
3. 溶媒損失 研究 .....	34
가. 實驗方法 .....	34
나. 結果 및 考察 .....	35
1) 溶解도에 의한 損失 .....	35
2) Entrainment에 의한 損失 .....	35
4. 精鍊試驗工場 試運転을 위한 浸出試驗 .....	36
가. 實驗方法 .....	36
나. 結果 및 考察 .....	36
参 考 文 献 .....	70

## 表 目 次

1 . Granulometry of Ground Ore Sample for Leach Tests .....	38
2 . Physical and Chemical Properties of Flocculants Used .....	38
3 . Result of Settling Test on the Pulp before Leach .....	39
4 . Thickener Unit Area Determined from Talmage and Fitch Method Using Settling Data for Solid-Liquid .....	39
Separation before Leach .....	
5 . Result of Settling Test on the Pulp after Leach .....	40
6 . Effect of kind of Flocculant on Filter Cake Resistance after Leach .....	40
7 . Effect of the Amount of Flocculant on Filter Cake Resistance after Leach .....	41
8 . Effect of the Amount of Salt on Filter Cake Resistance after Leach .....	42
9 . Difference of Filter Cake Resistance on samples after Leach .....	43
10 . Composition of Ore Sample from BUK-EE Pit .....	44
11 . Leach Result at Steady-State .....	45
(BON Pit Ore Sample)	
12 . Leach Result at Steady-State .....	46
(BUK-EE Pit Ore Sample)	

13 . Result of Solvent Extraction from Pregnant Solution(BON Pit Ore Sample ) .....	47
14 . Result of Solvent Extraction from Pregnant Solution(BON Pit Ore Sample ) .....	47
15 . Result of Solvent Extraction from Pregnant Solution(BUK-EE Pit Ore Sample ) .....	48
16 . Result of Solvent Extraction from Pure Uranium Solution .....	48
17 . Losses of Amine to Aqueous Phase .....	49
18 . Uranium Grade of Ore Samples .....	50
19 . Result of Leach Test for Selection of Uranium Ore Sample .....	51
20 . Result of Leach Test on BUK-EE Ore Sample for Test Operation of Pilot Plant .....	52

## 그림 목次

1. Schematic Diagram of the Apparatus for Batch Settling Test and Filtering Test.....	53
2. Solid Phase Height vs. Time Relationship for Settling Test on the Pulp before Leach. ....	54
3. Solid Phase Height vs. Time Relationship for Settling Test on the Pulp after Leach.....	55
4. Effect of the Flocculants on Filter Cake Resistance of Pulp after Leach. ....	56
5. Effect of the Amount of Sulfuric Acid on Filter Cake Resistance of Pulp after Leach.....	57
6. Effect of the Amount of Oxidant on Filter Cake Resistance of Pulp after Leach.....	58
7. Difference of Filter Cake Resistance after Leach.....	59
8. Schematic Diagram of Continuous Leaching Tanks.....	60
9. Detail Drawing of Leaching Tank and Stirring Impeller. ....	61
10. Detail Drawing of Preconditioning Tank and Stirring Impeller.....	62
11. Hand-Sampling Flowsheet Used for BUK-EE Pit Ore.....	63

12 . Schematic Diagram of Mixer-Settler Units for Solvent Extraction. ....	64
13 . Detail Drawing of Mixer-Settler and Impeller for Solvent Extraction. ....	65
14 . Schematic Diagram of Stripping and Solvent Regeneration Circuits. ....	66
15 . Detail Drawing of Mixer-Settler for Stripping and Solvent Regeneration. ....	67
16 . Time Required for Steady-State in Solvent Extraction. ....	68
17 . Loss of Amine to Aqueous Phase. ....	69

빈

면

# I. 結論 및 建議事項

## 1. 結論

### 가. 固 - 液分離 研究

#### 1) 沈降實驗

浸出前 펄프에 대해서는 凝集劑로 FA40H 및 N100이 適合하였으며 이때 最適의 凝集劑量은  $5 \sim 10 \text{ g/t, ore}$  이었고, 이때 必要的한 thickener의 單位面積은  $約 1.0 \text{ m}^2/\text{t/hr}$  이었다. 浸出後 펄프에 대해서는 凝集劑로 N100이 適合하였으며, 原鉍特性에 따라 다소 차이가 있으나  $50 \sim 100 \text{ g/t, ore}$ 의 凝集劑量이 最適條件이었다.

#### 2) 濾過實驗

浸出後 펄프에 대한 濾過實驗에서는 原鉍特性에 따라 다소의 차이가 있으나 FA10의 경우에는  $200 \text{ g/t, ore}$ , N100의 경우에는  $50 \text{ g/t, ore}$ 의 凝集劑를 使用하였을 경우 가장 낮은 濾過抵抗을 나타내었으며, 또한 浸出時 黃酸 및 酸化劑의 量이 增加할 수록 濾過抵抗이 현저히 增加하였다.

### 나. 連續操業 研究

#### 1) 浸出工程

本 實驗室에서 設計 製作한 連續浸出槽가 浸出에 效率的으로 使用될 수 있음을 確認하였으며, 實驗結果 浸出效率은 回分式

結果에 비해 約 2 ~ 3 % 정도 낮았으나 平均 滲出 시간을 增加시키면 더 좋은 浸出效率을 얻을 수 있을 것이다.

## 2) 溶媒抽出 및 逆抽出工程

북이항 및 본항원광의 貴液을 使用하여 溶媒抽出試驗을 한 結果 mixer-settler 製作에 使用된 設計變數들이 모두 適合하였음을 確認하였으며 溶媒抽出用 mixer-settler가 正常狀態에 도달하는데는 約 6.5 時間이 소요되었다. 또한 귀액중에 몰리브덴의 含量이 적어 귀액의 酸化過程을 거치지 않고도 third phase 生成 등 操業上 問題點이 없는 것을 確認하였다.

### 다. 溶媒損失 研究

溶解度에 의한 溶媒損失을 測定한 結果 初期損失은 約 2 ~ 3 %이었으며 正常狀態損失은 거의 없었다.

### 라. 精鍊試驗工場 試運轉을 위한 浸出試驗

본항, 북일항 및 북이항 원광중 북이항 原鉍이 우라늄品位, 浸出率, 採取의 용이성 등에서 가장 適合하였으며, 浸出의 最適條件은 黃酸 100 Kg / t, ore, 酸化劑 2.5 Kg NaClO<sub>3</sub> / t, ore, 浸出時間 4 hrs., 溫度 65 ℃이었다.

## 2. 建 議 事 項

지금까지의 研究結果 및 經驗을 토대로 精鍊試驗工場 試運轉을 成功的으로 마칠 수 있었으며 앞으로는 蓄積된 技術 및 試驗工



場을 活用하여 核燃料 供給上 必要時 國産低品位 우라늄 鈷의 精鍊 商  
用工場 建設을 위한 工程確立 및 設計資料의 確保가 要望되며  
따라서 이를위한 集中的인 研究가 必要하다.

또한 여기서 蓄積된 技術을 活用하여 外國産 原鈷의 開發時  
技術支援이 可能할 것으로 기대된다.

## II. 序 論

本 研究는 仏蘭西에서 導入된 우라늄精鍊 試驗工場의 試運転과 技術引受를 成功的으로 遂行함은 물론 더 나아가서 이 施設은 精鍊工程開發에 効率的으로 活用키 爲하여 먼저 COGEMA 報告書<sup>1)</sup>의 技術的인 內容을 檢討하고 未備點을 補完하는 同時에 操業上 問題點을 發見 解決하는데 그 目的이 있다.

前年度까지는 主로 化學的인 工程檢討 研究로 各 產地別 原鈹의 浸出特性, 浸出効率 改善方法, 溶媒抽出 및 逆抽出 그리고 Yellow Cake 의 沈澱등 일련의 精鍊工程을 回分式方法으로 檢討하였다.<sup>2,3)</sup>

이어서 今年에는 固-液分離, 溶媒損失등에 관한 研究를 遂行함과 同時에 그동안 얻은 回分式 研究結果를 토대로 浸出, 溶媒抽出 및 逆抽出工程에 대한 連續操業裝置를 實驗室의 規模로 設計 製作하여 이들에 대한 裝置特性研究 및 試驗工場 操業時 發生할 수 있는 問題點 發見 및 解決에 對備하는 研究를 하고자 한다.

또한 精鍊工場 試運転用 原鈹試料 選擇을 爲하여 지금까지 檢討가 되었으나 다시 確認하는 目的으로 槐山地區 우라늄鈹山의 本坑, 북일항 및 북이항原鈹에 대한 集中的인 浸出試驗도 遂行하였다.

固-液分離工程은 精鍊工程 全體的으로 차지하는 比重이 대단히 클 뿐만 아니라 工程의 經濟的인 成敗를 左右한다. 우라늄精鍊

工程에서는 工程의 種類에 따라 3~5번의 固-液分離過程을 거치게 되며 導入된 精鍊試驗工場에서는 原鉍粉碎後, 酸浸出後, 溶媒抽出前, Yellow Cake 沈澱後 및 廢棄物處理過程등 5번의 固液分離過程을 거치게 되며 그중 가장 重要的 過程은 原鉍粉碎後 및 浸出後의 固-液分離過程이다.

大部分의 固-液分離操作에서는 固-液分離速度를 增加시키기 위하여 凝集劑를 使用하며 주로 使用되는 凝集劑로는 polyacrylamide 계통의 高分子 化合物로서 化學的 性質에 따라 中性, 陽이온性 그리고 陰이온性등으로 分類되며 펄프의 特性和 條件, 즉, 固體粒子的 物理的 및 化學的 性質, 펄프濃度, pH, 凝集劑의 濃度 및 添加方法등에 따라 種類와 適正量이 決定된다. 따라서 本 實驗에서는 粉碎後 및 浸出後의 slurry에 대한 沈降 및 濾過實驗을 行하여 slurry의 特性에 따른 凝集劑의 種類 및 凝集의 最適條件을 구함과 同時에 沈降速度 및 濾過抵抗값으로 부터 filter 및 thickener 設計의 基本資料를 얻고자 한다.

浸出工程은 精鍊工程의 核心的인 部分으로 鉍物의 特性 및 浸出條件에 따라서 浸出率이 一次的으로 決定되나 浸出方法에 따라서도 크게 左右된다. 連續浸出裝置는 大部分의 境遇 여러개의 浸出槽를 多段으로 連結한 方法이 使用되며 攪拌方法에 따라 pachuca tank를 利用한 空氣攪拌方法과 機械的 攪拌方法으로 分類할 수 있다. 動力費나 裝置費를 고려할 때 pachuca tank가 훨씬 效率的이나<sup>4)</sup> 粒子가 큰 境遇에는 機械的 攪拌方法이 效率的이며 또한 若干 더

높은 浸出率을 얻을 수 있다. 5) 그러나 이러한 浸出裝置의 選擇은 그렇게 重要하지 않으며 따라서 本 研究에서는 導入되는 精鍊工程과 類似한 7段의 小型 浸出裝置를 製作하여 操業變數들에 따른 浸出率을 試驗하고자 한다.

溶媒抽出이나 逆抽出工程은 한 段에서 完結되는 反應이 아니기 때문에 多段操作이 必要하며 이에 使用되는 裝置는 大別하여 mixer-settler, column contactor 그리고 centrifugal contactor 등으로 分類할 수 있다. 精鍊工程에서의 溶媒抽出은 大部分의 境遇 4 - 5段이면 完結되고 또한 有機溶媒의 degradation이 深刻하지 않기 때문에 裝置가 간단하고 裝置費가 적게 들고 有用성이 크고 操業이 쉬우며 維持 補修가 容易한 mixer-settler 形態의 溶媒抽出裝置가 主로 使用된다.

따라서 本 實驗에서는 前年度까지 얻은 基礎資料 및 COGEMA에서 提示한 資料를 利用하여 小型 mixer-settler를 製作하여 設計資料의 妥當성을 確認 修正함과 同時에 連續操業時 惹起될 수 있는 問題點들을 把握하고 解決함은 물론 더 나아가서 溶媒抽出裝置의 大型化에 必要한 基本 資料를 얻고자 한다.

溶媒抽出의 境遇 有機溶媒의 損失에서 오는 經費가 차지하는 比重이 대단히 크기 때문에 溶媒損失率이 溶媒抽出의 成敗를 左右할 수 있다. 有機溶媒의 損失을 초래하는 主要原因은 有機溶媒의 水溶液에 대한 溶解度, 水溶液으로의 物理的 entrainment, degradation, 流出등이 있으나 精鍊工程에서의 溶媒損失의 主要原因

은 溶解度와 entrainment 에 起因한다.

溶解度에 의한 溶媒損失은 初期損失과 正常狀態損失로 分類할 수가 있으며 初期損失은 有機溶媒에 存在하는 不純物들, 즉, 分子량이 작은 有機溶媒가 包含되어 있는 境遇 이들의 溶解도가 크기 때문에 操業初期에 많은 溶媒損失을 초래하게 되며 대개의 境遇 溶媒의 種類에 따라 約 1 ~ 20 %<sup>6)</sup> 정도 까지의 損失率을 갖는다. Entrainment 에 의한 溶媒損失은 裝置特性 및 操業條件에 따라서 주로 決定되기 때문에 本 實驗에서는 溶解도에 의한 溶媒損失에 대해서만 考察하고자 한다.

精鍊試驗工場 試運轉을 위한 浸出試驗에서는 前年度까지의 試驗結果 原鉍品位가 높고 浸出率이 比較的 높으며 原鉍採取가 容易한 槐山鉍山の 북일항, 북이항 및 본항원광에 대하여 集中的인 浸出試驗을 遂行하여 북이항원광이 試驗操業에 가장 適合한 原鉍으로 結論지었다. 그래서 북이항에서 試驗操業용으로 採取해온 約 150 t 정도의 原鉍에 대해서 試驗工場에서의 最適操業條件을 決定하기 위한 浸出試驗을 遂行하였으며 또한 工場의 試運轉에 必要한 여러가지 技術的인 檢討 및 直接的인 支援을 하였다.

### III. 實 驗

#### 1. 固 - 液分離 研究

##### 가. 實驗裝置

沈降實驗은 Fig.1에서 보는 것과 같이 500 ml 메스실린더 (A)와 플린저 (plunger) (B)를 사용하였으며 濾過實驗에서는 Fig.1 (C - F)과 같이 뷰흐너여과기 및 진공펌프를 사용하였다.

##### 나. 試料 및 試藥

本 實驗에 使用된 原鉍試料는 槐山鉍山의 본항, 복이항 및 옥성항 原鉍이며 이들의 granulometry는 Table 1과 같다.

本 實驗에 使用된 凝集劑는 仏蘭西 COGEMA에서 精鍊工場 試運轉用으로 推薦한 Floerger系統의 中性 凝集劑인 FA40 H, FA10과 세계적으로 가장 많이 使用되며 國內에서 쉽게 구할 수 있는 Superfloc系統의 陰이온性인 A110, 中性인 N100 그리고 陽이온性 凝集劑인 C 460 등 이었다. Table 2에 이들 凝集劑의 化學的 및 物理的 特性에 대한 資料를 収録하였다.

##### 다. 實驗方法

###### 1) 凝集劑溶液의 準備

Polyacrylamide系統의 高分子 化合物인 凝集劑는 分子量이 크고 또한 낮은 濃度에서도 溶液의 粘度가 대단히 크기 때문에 높은 濃度의 저장용액을 만드는 것은 대단히 어렵다. 따라서

大部分의 境遇에 0.1 ~ 0.2 %의 溶液이 使用되며 本 實驗에서는 常溫에서 300 rpm 정도의 낮은 攪拌條件에서 30 ~ 40 分 동안 서서히 凝集劑를 가하여 0.1 혹은 0.2 %의 凝集劑溶液을 製造하여 使用하였다.

## 2) 沈降實驗

Thickener의 單面積을 구하기 위한 沈降實驗은 浸出前 펄프에 대해서는 펄프밀도 17.8 %의 펄프를 500 ml 매스실린더에 채운 다음 常溫에서 0.1 %의 凝集劑溶液을 鉍石 ton 당 5 ~ 10 g의 比率로 加한후 플린저를 利用하여 約 15 ~ 20 초 동안 5 ~ 6 回 上下로 섞은 다음 時間에 따라 가라앉는 펄프상의 높이를 읽었다.

浸出後의 펄프에 대해서는 펄프밀도 9.4 %의 펄프에 0.2 %의 凝集劑를 鉍石 ton 당 50 ~ 200 g 凝集劑의 比率로 가한후 앞서와 同一한 方法으로 實驗을 하였다.

## 3) 濾過實驗

濾過實驗은 浸出後의 펄프에 대해서만 遂行하였으며 펄프밀도 58.8 %의 펄프에 0.2 % 凝集劑溶液을 가한 후 유리봉으로 서서히 저어 凝集이 잘 일어나게 한 후 이 펄프를 뷰흐너여과기에 부어서 時間에 따른 濾液의 體積을 測定하여 케이크抵抗을 구하였다.

여기에서 케이크抵抗은 定庄凝過의 境遇 다음과 같은 凝過式에 의해서 구할 수 있다. 7)

$$\frac{dt}{dV} = \frac{2}{k}V + b$$

여기서,

$k$  : 상수,  $2p / \mu \cdot c \alpha_{av}$

$b$  : 상수,  $\mu R_m / p$

$p$  : 압력,  $Kg / m^2$

$\mu$  : 점도,  $Kg / m, sec$

$c$  : 여액의 單位體積당 固體의 무게,  $g / cc$

$\alpha_{av}$  : 평균 濾過抵抗

$R_m$  : 濾過 中間體抵抗

여기서는 凝集劑는 FA 10, N 100, C 460 및 A 110 등을 鈹石 ton 당 50 ~ 300 g의 比率로 使用하였으며 이때의 實驗條件은 초기 온도 50 °C, 減庄 40 mm Hg, 濾過器 面積 93 cm<sup>2</sup>, 펄프의 固-液 比 L/S = 0.7, 濾液의 粘度는 1.5 cp 이었으며 濾過後 케이크의 水分含量은 約 21 %이었다.

라. 結果 및 考察

1) 沈降實驗

가) 浸出前 펄프

① 凝集劑 種類의 影響

浸出前의 펄프는 pH 가 대략 6 ~ 7 정도이므로 이러한



pH범위에서 適合한 中性의 凝集劑인 FA40H 및 N100을 使用하여 본항 및 옥성항原鉍에 대하여 沈降實驗을 해본 결과 Table 3과 Fig.2에서 볼 수 있듯이 凝集劑 種類에 關係없이 沈降이 잘 되는 것을 알 수 있었다. 따라서 浸出前 펄프에 대해서는 FA40H 및 N100이 모두 效率的인 凝集劑라는 것을 알 수 있었다.

### ② 凝集劑 量의 影響

凝集劑로 FA40H 및 N100을 使用하여 沈降實驗을 한 結果도 역시 Table 3 및 Fig.2에 나타냈다. 凝集劑 量이  $5 \text{ g} / \text{t, ore}$  以下에서는 凝集이 完全히 일어나지 않고 그 以上에서 凝集이 잘 되는 것을 알 수 있었으며. 凝集劑 量이 增加할수록 沈降速度는 增加하였다. 그러나 添加되는 沈降劑의 量이 增加할수록 펄프는 bulky해지기 때문에 따라서 浸出工程에서 원하는 固-液比를 維持시켜주는 것이 必要하며 本 實驗結果로는 浸出에 들어가는 펄프의 固-液比 L/S를 0.7로 維持시켜주기 위해서는  $5 \sim 10 \text{ g} / \text{t, ore}$ 의 凝集劑 量이 最適이라는 것을 알 수 있었다.

### ③ 產地別 原鉍의 影響

본항 및 옥성항原鉍에 대해서 FA40H와 N100을 使用하여 沈降實驗을 한 結果 Table 3에서 볼 수 있듯이 본항원광이 옥성항원광보다 沈降速度가 약간 빠르다는 것을 알 수 있었다. 이러한 현상은 이들 사이에 粒度分布의 差異가 거의 없다는

것을 勘案할 때 原鉍의 組成, 즉, 炭質成分, 실리카 및 炭酸鹽 등의 含量差異에 의한 影響으로 思料된다.

#### ④ Thickener 單位面積 計算

浸出前 펄프에 대해서는 다음 連結되는 단계의 工程인 浸出을 위해서 固-液比를 一定하게 維持시켜 주어야 한다. 따라서 回分式 沈降實驗의 沈降曲線에서 連續式 thickener의 하 등류(underflow)의 濃도에 該當하는 높이를 이용하여 thickener의 單位面積을 計算한 Talmage와 Fitch方法<sup>8)</sup>을 利用하여 計算한 結果를 Table 4에 나타내었다. 이러한 結果는 COGEMA에서 提示한 結果와 상당한 差異를 나타내는데 이는 COGEMA에서 實驗한 試料과 本 實驗에서 使用한 試料가 化學的 特性이 다른 影響도 있겠으나 Table 1에서 볼 수 있는 바와 같이 粉 碎方法의 差異에서 오는 粒度分布가 다르기 때문인 것으로 思料된다.

#### 나) 浸出後 펄프

##### ① 凝集劑 種類의 影響

모든 pH범위에 適合한 中性凝集劑인 FA10 및 N100을 使用하여 本항原鉍의 浸出後의 펄프에 대하여 펄프밀도 9.4%에서 沈降實驗을 해본 結果 Fig. 3 및 Table 5에서 볼 수 있듯이 같은 凝集劑量으로는 N100이 FA10보다 훨씬 效果的이었다. 이러한 現象은 N100이 FA10보다 分子量이 커서 凝集이 잘 일어나기 때문인 것으로 간주된다.

## ② pH 및 鹽濃度の 影響

浸出前の 펄프는 pH가 높고 鹽濃도가 낮은 반면 酸浸出後の 펄프는 pH가 낮고 溶解된 鹽의 濃도가 높다. 이 두 條件을 比較하여 보면 ( Fig.2 와 3 ) 浸出後の 펄프는 浸出前の 펄프보다 훨씬 많은 量의 凝集劑가 必要하다. 이러한 差異點은 여러가지 因子에 의한 影響이 있겠으나 溶液의 pH가 浸出前은 6~7에 比해서 酸浸出後는 1~2로 낮은 pH때문에 粒子表面에 電荷를 띠게 된다. <sup>9)</sup> 따라서 粒子間의 相互 反撥力 때문에 多量의 凝集劑가 必要하게 된다. 또한 黃酸鹽이나 클로라이드鹽 등 多量의 鹽이 存在하는 境遇에도 이들이 凝集을 妨害하여 沈降速度를 더욱 느리게 한다. <sup>10)</sup>

## 2) 濾過實驗

### 가) 凝集劑 種類의 影響

酸浸出後 펄프의 濾過抵抗에 대한 凝集劑 種類의 影響을 試驗하기 위해서 中性凝集劑인 FA10, FA40H, N100 과 陽이온性 凝集劑인 C460 을 使用하여 濾過實驗을 한 結果는 Table 6 과 같다. 實驗에 使用된 펄프에 대하여 浸出은 黃酸 75 kg/t, ore , NaClO<sub>3</sub> 2.5 kg / t, ore , 溫度 65 °C , 2 hrs 의 條件에서 行하였으며 濾過實驗은 初期溫度 50 °C에서 實驗하였다.

實驗結果 陽이온性 凝集劑인 C460 의 境遇에 가장 낮은 케이크 抵抗값을 얻을 수 있었다. 이러한 事實은 浸出後の 溶液은 낮은 pH 때문에 粒子表面에 陰의 電荷를 띠게 되며 <sup>9)</sup> 이것이 凝集劑

가지에 있는 陽의 電荷와 中和되어 凝集이 일어나기 때문인 것으로 推測된다. 그러나 어떤 境遇에는 粒子表面이 陰의 電荷를 띠고 있는 境遇에도 陰이온性凝集劑가 더 効率的인 凝集이 일어나는 것으로 報告된 바 있다. 11-13) 이러한 事實은 凝集이 電氣的인 中和뿐만 아니라 粒子 相互間의 吸着原理에 의해서 決定될 수 있다는 事實을 말해주고 있다.

#### 나) 凝集劑 量의 影響

다른 모든 實驗條件은 앞서의 條件과 同一하게 하고 북이항原鉍에 대하여 FA10 및 N100 을 使用하여 凝集劑量에 따른 濾過抵抗을 測定하였다. Fig.4 및 Table 7에서 볼 수 있는 바와 같이 FA10의 境遇에는 200 g/t, ore 그리고 N100의 境遇에는 50 g/t, ore 以上에서는 濾過抵抗이 점차 增加하는 것을 알 수 있었다. 이러한 事實은 凝集劑의 粘度가 크기 때문에 必要以上の 凝集劑가 使用되었을 境遇 이로 因하여 濾過抵抗이 增加하게 된다.

#### 다) 鹽濃度の 影響

다른 모든 條件은 上記 實驗과 同一하게 하고  $H_2SO_4$  및  $NaClO_3$  의 量을 變化시켜 이들 鹽濃도에 따른 濾過抵抗을 測定한 結果는 Fig.5, 6 및 Table 8 과 같이 鹽의 濃度가 增加할 수록 濾過抵抗이 顯著하게 增加하는 것을 알 수 있었다.

鹽이온이 浸出液에 存在할 때는 固體表面에 荷電된 電荷와 凝集劑 가지에 있는 電荷에 影響을 미친다. 일반적으로 多價이온이

存在할 때 固-液界面의 포텐셜을 감소시켜 粒子사이의 相互 反撓力을 줄여 凝集을 增加시키나 <sup>7)</sup> Bodman <sup>9)</sup> 등이 행한 實驗에서는 黄酸鹽이온의 境遇 0.3 moles/l까지는 沈降速度가 增加하나 그 以上の 濃度부터는 점차 감소하는데 그 原因은 鹽의 濃度가 너무 많으면 流體의 粘度를 增加시켜 凝集을 妨害하기 때문이라고 報告하고 있다. 또한 NaCl 鹽의 境遇는 黄酸鹽의 境遇보다 적은 影響을 미치는 것으로 報告되었는데 이러한 事實들은 本 實驗結果와도 잘 一致하였다.

#### 라) 原鉍의 影響

북이항 및 본항原鉍에 대해서 FA10 및 N100을 使用하여 항에 대한 影響을 調查한 結果는 Fig.7 및 Table 9에서 볼 수 있는 바와 같이 본항原鉍이 북이항原鉍보다 濾過抵抗이 적다는 것을 알 수 있었다. 이들 원광의 粒子分布가 거의 같다는 것을 고려할 때 (Table 1) 原鉍의 組成, 즉, 炭質成分, 실리카 및 炭酸鹽 등의 影響으로 思料된다.

## 2. 連續操業 研究

### 가. 浸出工程

#### 1) 實驗裝置

本 實驗에서는 製作이 간편하고 制御가 便利하며 또한 coarse particle에 適合한 mechanical agitation 裝置를 製作 使用하였다. Fig.8에 本 實驗에서 製作 使用한 浸出裝置의

schematic diagram 을 圖示하였다.

攪拌槽는 詳細圖 Fig.9 에서 볼 수 있는 바와 같이 내경 15 cm, 높이 195 cm의 円筒型 反應器로 材質은 酸에 의한 腐蝕을 防止하기 위해서 stainless steel 316 으로 製作하였다.

固體粒子的 滯在時間을 一定하게 維持시켜 주기 위해서 7段의 攪拌槽를 連續으로 使用하였으며 첫번째 攪拌槽는 pre conditioning tank 로 그리고 나머지 6개의 攪拌槽를 浸出槽로 使用하였다. 浸出溫度를 調節하기 위해서 모든 攪拌槽에는 電熱線을 감고 熱膨脹式 溫度調節器를 設置하여 攪拌槽의 溫度를 一定하게 維持할 수 있도록 製作하였다.

各段 사이의 slurry 의 흐름은 overflow line 을 통하여 重力에 의한 흐름이 되도록 하였고 overflow line 은 30°의 角度를 주었으며 浸出槽의 有用性을 높이기 위하여 各 浸出槽마다 높이가 다른 두개씩의 overflow line 을 設置하여 浸出槽의 有効높이를 調節할 수 있도록 하였다.

첫째단을 除外한 나머지 6단에는 攪拌을 돕기 위한 baffle 을 따로 設置하지 않았으며 slurry feeding spout 와 thermometer sheath 가 baffle 의 役割을 할 수 있도록 設計하였으며 feeding spout 가 없는 첫째단 만은 1.5 cm 넓이의 baffle 을 120° 角度로 設置하였다 ( Fig.10 ).

攪拌에 使用한 動力源으로는 1.5 Hp D C variable speed motor 2 대를 使用하여 各各 4 개와 3 개의 攪拌槽를 同時에 같은 速度

로 攪拌할 수 있도록 belt로 連結하였으며 DC power supply를 利用하여 攪拌速度를 0~850 rpm까지 調節할 수 있게 하였다. 本 實驗에 使用한 impeller는 Fig.9에서 보는 바와 같이 직경 54 mm의 4 blade turbine type를 使用하였다.

固體粒子的 注入은 vibration feeder를 使用하였으며 可變器를 設置하여 固體粒子的 注入速度를 調節하게 하였다. 또한 vibration feeder 밑에 100 Kg容량의 저울을 設置하여 時間에 따른 注入速度를 測定할 수 있게 하였다.

물 및 酸化劑는 metering pump를 使用하여 preconditioning tank에 注入되도록 하였으며 黃酸은 masterflex pump를 使用하여 첫째 및 둘째 浸出槽에 注入되도록 하였다. 또한 이들의 流量은 rotameter를 設置하여 精確히 調節할 수 있도록 하였다.

## 2) 試料 및 試藥

本 實驗에 使用된 原鈹試料는 본항原鈹과 북이항原鈹으로서 본항原鈹은 1981年 7月 pile의 表面 10군데에서 各 50 Kg씩 500 Kg을 採取하여 乾式으로 粗碎 및 粉碎過程을 거쳐 準備한 試料로 granulometry는 Table 1과 같다. 북이항原鈹은 1981년 9월 精鍊試驗工場 試運轉用으로 採取한 試料의 一部로 試料準備過程은 Fig.11과 같으며 granulometry는 Table 1 그리고 原鈹의 尿酸含量 및 기타 組成은 Table 10과 같다.

本 實驗에서 使用된 試藥으로 黃酸은 工業用黃酸을 使用하였으며 浸出槽에서 固-液比를 一定하게 維持시켜 주면서 黃酸의 量을 變

화시키기 위해서 注入하는 黄酸의 濃度を 變化시켜 酸의 量을 調節하였다. 또한 酸化劑로 使用한 sodium chlorate 는 시약급을 使用하였으며 黄酸溶液과 같이 浸出槽에 注入되도록 하였다.

### 3) 實驗方法

첫번째 攪拌槽는 preconditioning tank 로서 reagent 를 注入시키지 않고 오직 固體粒子和 물만 注入시켜 一定한 溫度의 slurry 가 첫번째 浸出槽에 流入되도록 하였다.

pH 및 emf probe 를 利用하여 每 時間마다 各 段에서의 pH 및 emf 를 測定하여 酸化劑 및 酸의 注入量을 決定하였다. 各 段에서의 pH 變化에 따라 各 段에 注入되는 黄酸의 量을 調節하여 各 段에서의 pH 가 一定하게 維持되도록 하였으며, 溫度는 自動溫度調節器에 의해서 一定하게 維持되도록 하였다.

原鉍中에 pyrite 가 많이 存在하는 境遇 浸出時 酸化劑를 두번째 段에서 부터 注入시키는 것이 効率的이나 本 實驗에서는 酸化劑의 注入量이 작아 流量調節의 어려움 때문에 preconditioning tank 에서 부터 pulp density 調節用 물과 함께 注入되도록 하였다.

Impeller 의 攪拌速度는 critical impeller speed 를 測定하여 決定하는 것이 原則이나 本 實驗에서는 critical impeller speed 보다 充分히 크다는 假定下에 700 rpm에서 操業하였다.

本 實驗은 導入되는 精鍊工程의 確認 및 溶媒抽出試驗을 위한 pregnant solution 確保가 于先이었기 때문에 操業變數는 COGEMA



에서 提示한 條件을 주로 使用하였다. 즉, 黄酸 75 Kg / t, ore 및 100 Kg / t, ore, 酸化劑 2.5 Kg NaClO<sub>3</sub> / t, ore, 浸出溫度 65 °C, 浸出時間 2 hrs, 固 - 液比 L/S=0.7 의 고정된 條件에서만 實驗을 遂行하였다.

#### 4) 結果 및 考察

本 實驗에서는 時間制約上 本항原鉍 및 복이항原鉍에 대하여 極히 制限된 實驗만을 遂行하였다.

먼저 本항原鉍에 대한 連續浸出實驗에서는 浸出溫度 65 °C, 平均 滯在時間 2 hrs, 固 - 液比 L/S = 0.7, 酸化劑 2.5 Kg NaClO<sub>3</sub> / t, ore 그리고 黄酸을 첫째 浸出槽에 50 Kg / t, ore, 둘째 浸出槽에 25 Kg / t, ore 를 注入하였을 때 85.7%의 浸出效率을 얻을 수 있었으며 이때 各 段에서의 우라늄, 몰리브덴, 바나듐分布 및 pH, emf 變化를 Table 11에 수록하였다. 우라늄 및 몰리브덴은 넷째 단 이후에서는 더 이상 浸出이 이루어지지 않는 것을 알 수 있으며 바나듐의 浸出率만이 段에 따라 약간씩 증가하는 것을 알 수 있다. 이러한 사실에서 pH 1.7 이상에서는 우라늄이 더 이상 浸出되지 않는다는 것을 알 수 있었다. 그러나 本항原鉍은 導入되는 精鍊試驗工場에 使用될 原鉍이 아니었기 때문에 더 이상의 實驗은 遂行하지 않았다.

복이항原鉍에 대한 實驗에서는 다른 條件은 本항原鉍 浸出時와 같이 조정하고 단지 黄酸의 量을 回分式實驗結果 最適의 條件인 100 Kg / t, ore 로 첫번째 浸出槽에 全量 注入하여 操業하였을 시의

結果는 Table 12 와 같았다. 본항原鉱과 浸出特性이 거의 같은 것을 알 수 있으며 단지 黄酸量의 增加로 因하여 폴리브덴 및 바나듐의 浸出率은 增加하였을뿐 우라늄의 浸出率에는 큰 차이가 없었다. 이러한 事實은 Table 20 에 수록한 回分式結果와도 일치한다. 이 回分式 實驗結果에서 알 수 있듯이 黄酸의 量에 따라 우라늄의 浸出率이 거의 增加하지 않기 때문에 本 實驗에서는 黄酸 100 Kg / t, ore 이상에서는 實驗을 遂行하지 않았다.

#### 나. 溶媒抽出 및 逆抽出工程

##### 1) 實驗裝置

##### 가) 溶媒抽出裝置

Mixer-settler 는 Fig.12 에서 볼 수 있는 바와 같이 5段의 변형된 box-type 을 製作 使用하였으며 材質은 外部에서 관찰이 容易하도록 lucite plate 로 製作하였다.

Mixer 에서 settler 로의 流體의 흐름은 overflow 의 형태를 使用하지 않고 settler 의 interface level 에 직접 注入될 수 있도록 2개의 transfer line 을 設置하여 bypass 가 最小化되도록 하였다.

攪拌器는 propeller type 의 dual impeller 를 使用하였으며 動力源으로는 1 / 15 hp DC motor 및 controller 를 各各 부착하여 impeller speed 를 調節할 수 있도록 하였다.

Settler 에는 液相의 水位를 調節하여 有機相과 液相의 滞在時間을 調節할 수 있도록 level controller 를 附着하였으며

mixer 에서의 有機相과 液相의 phase ratio 를 一定하게 維持시켜 주면서 全體的인 有機相과 水溶液相의 flow ratio 를 調節할 수 있도록 metering pump 를 利用한 有機相의 intrastage recycle 裝置를 하였다. 또한 settler 에는 bypassing 을 줄이고 相分離를 돕기 위하여 2 段의 stainless steel 망을 設置하였다.

Masterflex pump 를 使用하여 有機相과 液相을 注入하였으며 各段 사이의 흐름은 有機相은 重力에 의하여 settler 에서 다음 段의 mixer 로 overflow 되도록 製作하였으며 水溶液相은 有機相 反對方向으로 庄縮空氣에 의한 air lift 에 의해서 다음段으로 이동하도록 製作하였다. 여기에서 使用된 mixer-settler 의 상세도를 Fig.13 에 圖示하였다.

本 實驗裝置의 design parameter 는 다음과 같다.

Pregnant Solution Flow Rate : 2,000 cc/hr

Solvent Flow Rate : 300 cc/hr

Residence Time in Mixer : 2 min

Residence Time in Settler

Organic Phase : 9 min

Aqueous Phase : 7 min

O/A Ratio in Mixer : 1.25

#### 나) 逆抽出 및 溶媒再生 裝置

溶媒抽出과 같이 5 段의 mixer-settler 로써 4 段은 逆抽出 用으로 그리고 마지막段은 溶媒再生用으로 製作하였으며 材質은

역시 lucite 를 사용하였다.

Mixer-settler 의 形態는 Fig.14에서 볼 수 있는 바와 같이 溶媒抽出裝置와는 달리 mixer 와 settler 가 各各 完全分離된 形態로 mixer 는 vertical cylindrical tank 形態로 그리고 settler 의 有機相 settling zone 도 역시 vertical cylindrical tank 형태로 그리고 水溶液相의 settling zone 은 vertical cone 형태로 設計하여 backmixing 이 最小化되도록 製作하였다.

攪拌器는 4 blade turbine 형태의 impeller 를 사용하였으며 동력원으로는 역시 1 / 15 hp DC motor 및 controller 를 各各 設置하여 impeller speed 를 調節할 수 있도록 하였다. 여기에 사용된 mixer-settler 의 詳細한 dimension 은 Fig.15에 示하였다.

流體의 흐름은 有機相은 重力에 의해서 다음 段으로 이동하도록 하였으며 모든 液相의 注入에는 하나의 delta pump 를 製作 使用하여 可能하게 하였다.

Mixer 에서의 液相과 有機相의 phase ratio 를 調節하기 위해서 여기에서는 液相을 intrastage recycle 시켰으며 液相의 recycle 量 및 다음단으로 넘어가는 流量을 精確하게 조절하기 위해서 小型의 constant head tank 를 設置하여 needle valve 로 다음단으로 넘어가는 液相의 流量이 正確히 調節되게 하였다.

本 實驗裝置의 design parameter 는 다음과 같다.

For Stripping Units

Loaded Organic Flow Rate : 1,000 cc/hr  
 Stripping Solution Flow Rate : 200 cc/hr  
 Residence Time in Mixer : 5 min  
 Residence Time in Settler  
     Organic phase : 30 min  
     Aqueous phase : 10 min  
 O/A Ratio in Mixer : 1.25

For Solvent Regeneration Unit

Stripped Organic Flow Rate : 1,000 cc/hr  
 Regenerating Solution Flow Rate : 400 cc/hr  
 Residence Time in Mixer : 10 min  
 Residence Time in Settler  
     Organic Phase : 60 min  
     Aqueous Phase : 20 min  
 O/A Ratio in Mixer : 1.25

2) 試料 및 試藥

Mixer-settler의 特性을 試驗하기 위한 순수 uranyl sulfate 용액은 depleted uranium을 소량의 산화제 ( $\text{NaClO}_3$ )를 加하고 80 °C에서 진한 黃酸에 녹인후 희석하여 사용하였으며 pregnant solution은 連續浸出槽에서 얻은 펄프를 centrifugal filter 로 1차여과한 후 whatman No. 2 filter paper 를 사용하여

다시 여과하여 부유입자가 최소화되도록 하였다. 여기에서 사용된 pregnant solution의 우라늄, 몰리브덴 및 바나륨濃도는 Table 13, 14, 15에 수록하였다.

本 實驗에서 사용한 유기용매는 tertiary octyl amine과 decyl amine이 각각 50%씩 혼합되어 있는 Alamine 336을 0.075 M로 조제하여 사용하였으며 diluent로는 市中에서 판매되고 있는 백등유를 증류수로 3번 세척하여 사용하였다. pregnant solution을 사용한 溶媒抽出時에는 third phase의 生成을 방지하기 위하여 modifier로 tridecanol을 3% 첨가하였다.

### 3) 實驗方法

溶媒抽出用 mixer-settler의 實驗에서는 먼저 pH 1로 조정된 純粹한 黄酸水溶液을 각 settler의 1/2 정도까지 채웠다. 여기에서 水溶液을 pH 1 정도로 調整하는 것은 free amine 상태의 有機溶媒를 充分히 sulfating시키기 위함이었다. 다음으로 各段의 mixer 및 settler를 有機溶媒로 채운후 agitation 및 pumping을 시작하였다. 여기에서 pregnant solution은 mixer에서의 有機相과 液相의 比가 一定하게 調整되고 level controller를 이용하여 settler에서의 液相의 수위가 一定하게 維持되어 모든 system이 正常狀態에 到達한 후에 注入을 始作하였다.

정상상태에 到達하는데 必要한 時間을 찾는 實驗에서는 순수 uranyl sulfate 溶液을 사용하여 實驗하였으며 出口의 우라늄濃도는 flow cell을 利用하여 spectrophotometer로 連續的으로 黄色의

absorbance 를 測定하여 決定하였다.

酸浸出溶液을 利用한 溶媒抽出時 정상상태에 있어서 各 段에서의 우라늄分布 및 不純物分布를 試驗하기 위한 實驗에서는 mixer-settler가 정상상태에 到達하는데 必要的 充分的 時間이 經過한 후 各 段의 settler에서 有機相과 液相을 pipet으로 25 ml씩 sampling하여 우라늄 및 不純物을 分析하였다.

#### 4) 結果 및 考察

##### 가) 溶媒抽出

##### ① 正常狀態

本 實驗室에서 製作한 mixer-settler 및 導入된 精鍊 試驗工場의 mixer-settler가 正常狀態에 到達하는데 要하는 대강의 時間을 구하기 위해서 먼저 순수 uranyl sulfate 溶液을 使用하여 實驗한 結果 Fig.16에서 볼 수 있는 바와 같이 spectrophotometer를 利用하여 時間에 따른 우라늄濃度の 상대치를 plot하였을 때 6.5 hr에서 정상상태에 到達하는 것을 알 수 있었다.

##### ② 正常狀態에서의 우라늄 및 不純物 分布

本 實驗에서 使用한 5段의 溶媒抽出裝置가 正常狀態에 到達하였을 때 各 段에서의 우라늄 및 不純物 특히 몰리브덴 및 바나듐의 平衡關係를 試驗하기 위해서 純粹우라늄溶液 및 酸浸出溶液을 使用하여 實驗한 結果는 Table 13 ~ 16과 같다. 純粹 우라늄溶液을 사용하였을 境遇 두번째 段에서 이미 raffinate를

1 ppm 이하로 調節할 수 있는 것을 알 수 있었으며 pregnant solution의 境遇에도 셋째 단에서 溶媒抽出이 完結되는 것을 알 수 있었다.

溶媒抽出의 境遇 가장 問題가 심각한 몰리브덴은 Table 13-15에서 보는 바와 같이 浸出條件에 따라 약간의 차이는 있겠으나 대략 pregnant solution 중에 50 ppm 미만이 存在하는 것을 알 수 있으며 따라서 몰리브덴의 추출로 인한 third phase 형성을 방지하기 위해서 pregnant solution을 840 mV 까지 酸化시키지 않아도 溶媒抽出 및 逆抽出에 별 影響을 주지 않을 것이 예측되며 實際로 酸化시키지 않은 상태에서 溶媒抽出을 하였을 때 heteropolymolybdate의 沈澱에 의한 third phase의 生成은 發見할 수가 없었다.

### 3. 溶媒損失 研究

#### 가. 實驗方法

溶媒損失의 原因中 水溶液에 對한 溶媒의 溶解度에서 오는 損失을 測定하였다. 常溫에서 pregnant solution을 稀釈劑인 kerosene으로 먼저 포화시킨 다음 有機溶媒로 0.075 M Alamine-336-kerosene을 使用하여 水溶液相과 有機溶媒相의 比  $R_0^a$ 를 各各 2, 5, 10, 20, 30으로 變化시켜 5分間 흔들어 우라늄을 抽出한 후 이 용액을 相分離가 完全히 일어나도록 1時間동안 靜置시켰다. 그 다음 有機溶媒를 分離하여 이를 5.85% NaCl



溶液으로 逆抽出 한 후 다시 1時間동안 静置시킨 다음 有機溶媒를 10%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液으로 再生시켜 有機溶媒中 Alamine-336의 濃度を 分析하여 損失된 amine의 量을 測定하였다. 溶解도에 의한 溶媒損失實驗은 實際狀態의 순환에서와 같이 行하여야 하나 여기에서 생기는 不確實性を 없애기 위하여 理想순환으로 가정하여  $R_0^a$ 의 比만 變化시켜 實驗을 하였다<sup>14-15)</sup>.

## 나. 結果 및 考察

### 1) 溶解도에 의한 損失

Fig.17 및 Table 17에서 볼 수 있듯이 初期에는 溶媒損失이 약 2~3%로 상당히 크고 正常狀態에서는 溶媒損失이 거의 없는 것을 알 수 있었다. 여기에서 初期損失이 큰 것은 有機溶媒中에 分子量이 적은 溶媒를 包含하고 있을 境遇 이들의 溶解도가 크기 때문인데 有機溶媒의 種類에 따라서 損失이 1~20%<sup>6)</sup>까지 생기는 것으로 報告된 바 있다. 正常狀態損失이 아주 적은 事實은 Brown<sup>16)</sup> 등의 結果와도 잘 일치하였다.

### 2) Entrainment에 의한 損失

Entrainment에 의한 有機溶媒의 損失은 抽出裝置의 操業條件, 즉, 攪拌時間, 攪拌정도, 静置時間등에 따라 影響을 받으므로 일반적인 損失率을 구하기가 대단히 어렵다. 대개의 商用工場에서는 静置槽에서 水溶液相의 滯在時間을 充分히 부여함으로써 有機溶媒의 損失을 0.2 ml organic / l of aqueous 미만으로 調節한다<sup>14)</sup>.

Entrainment 에 의한 溶媒損失은 차후 精鍊試驗工場 運転時 正  
確히 測定하고자 한다.

#### 4. 精鍊試驗工場 試運轉을 위한 浸出試驗

##### 가. 實驗方法

우라늄 精鍊試驗工場 試運轉用 原鈹選擇을 위한 浸出試驗과  
試運轉用 原鈹에 대해서 試驗工場 操業時 浸出의 最適條件을 確立  
하기 위한 回分式實驗을 遂行하였다.

여기에서 使用된 原鈹은 浸出試驗 結果 浸出率이 比較的 높고,  
品位가 높으며 채광이 용이한 복일항, 복이항 및 본항원광이었으며  
Table 1 에는 이들에 대한 granulometry 를 그리고 Table 18 에는  
原鈹品位 및 試料形態를 수록하였다.

##### 나. 結果 및 考察

試運轉用 原鈹試料選擇을 위한 浸出試驗結果는 Table 19 와 같  
았다. 實驗結果 본항原鈹의 浸出率이 가장 높았으나 原鈹品位가  
낮고 시료채취의 난점 관계로 原鈹品位가 比較的 높고 또한 150  
ton 정도의 原鈹試料 채취 및 운반이 容易한 복이항原鈹을 精鍊  
工場 試運轉用 原鈹으로 選擇하였다.

또한 여기에서 選擇된 복이항原鈹에 대해서 浸出의 最適條件을  
찾기 위한 實驗은 Table 20 에서 볼 수 있는 바와 같이 黄酸量  
이 增加함에 따라 浸出率은 增加하나 100 Kg / t, ore 이상에서는

增加率이 완만하며 酸化劑의 境遇에는  $2.5 \text{ Kg} / \text{t, ore}$  이상에서는 浸出率에 큰 차이가 없는 것을 알 수 있었으며 浸出時間에도 크게 影響을 받지 않는 것을 알 수 있었다.

따라서 試驗工場 操業時 浸出의 最適條件은 黃酸  $100 \text{ Kg} / \text{t, ore}$ , 酸化劑  $2.5 \text{ Kg NaClO}_3 / \text{t, ore}$ , 浸出時間 4 시간 그리고 浸出溫度  $65^\circ \text{C}$ 로 結論지을 수 있었다.

Table 1. Granulometry of Ground Ore Sample for Leach Tests

Size, mesh (U.S. Standard)	BUK-EE Pit Ore %	BON Pit Ore %	COGEMA Result %
+40	9.67	9.56	4.06
-40+80	50.78	45.31	} 36.81
-80+140	10.16	12.85	
-140+200	8.20	6.78	} 18.52
-200+325	6.85	7.04	
-325	14.34	18.46	40.61

Table 2. Physical and Chemical Properties of Flocculants Used

Series	Flocculant	Ionic Charge	Molecular Weight	Viscosity, cp at 5g/l
Floerger	FA 40 H	Nonionic	$1 \times 10^7$	1200
	FA 10	Nonionic	$5 \times 10^6$	50
Suferfloc	A 110	Anionic	c.a. $7.8 \times 10^6$	640
	N 100	Nonionic	c.a. $5.8 \times 10^6$	180
	C 460	Cationic	c.a. $5.8 \times 10^6$	c.a. 180

Table 3. Result of Settling Test on the Pulp before Leach

Sample	Flocculant g/t, ore	Terminal Density % Solid	Initial Settling Rate m/hr
OK-SUNG Pit	FA40H,5	54.8	14.7
	FA40H,10	53.5	20.2
	N100,5	55.1	14.5
	N100,10	53.4	16.7
BON Pit	FA40H,5	57.2	17.4
	FA40H,10	57.6	20.04
	N100,15	57.2	18.84
	N100,10	57.6	22.9

Table 4. Thickener Unit Area Determined from Talmage and Fitch method using Settling Data for Solid-Liquid Separation before Leach

Sample	Flocculant	Amount of Flocculant g/t, ore	Unit Thickener Area m <sup>2</sup> /t/hr
OK - SUNG Pit	FA40H	5	1.06
	"	10	0.84
	N 100	5	1.02
	"	10	0.82
BON Pit	FA40H	5	0.84
	"	10	0.70
	N 100	5	0.83
	"	10	0.67

Table 5. Result of Settling Test on the Pulp after Leach

Sample	Flocculant g/t, ore	Terminal Density % Solid	Initial Settling Rate m/hr
BON	FA10, 100	48.8	9.8
	FA10, 150	48.1	14.9
Pit	FA10, 200	48.1	19.2
	N100, 50	43.6	25.9
	N100, 100	43.6	30.6

Table 6. Effect of Kind of Flocculant on Filter Cake  
Resistance after Leach

Series	Flocculant g/t, ore	Filter Cake Resistance, m/kg
Floerger	FA10, 50	$7.84 \times 10^9$
	FA40H, 50	$6.61 \times 10^9$
Suferfloc	C460, 50	$4.23 \times 10^9$
	N100, 50	$4.71 \times 10^9$
	A110, 50	$9.52 \times 10^9$

Table 7. Effect of the Amount of Flocculant on Filter Cake Resistance after Leach

Series	Amount of Flocculant g/t, ore	Filter Cake Resistance
Floerger	FA 10, 50	$18.09 \times 10^9$
	FA 10, 100	$7.86 \times 10^9$
	FA 10, 200	$7.04 \times 10^9$
	FA 10, 300	$4.40 \times 10^9$
		$5.97 \times 10^9$
Suferfloc	N100, 50	$4.71 \times 10^9$
	N100, 100	$9.58 \times 10^9$
	N100, 200	$14.2 \times 10^9$

Table 8. Effect of the Amount of Salts on Filter Cake  
Resistance after Leach

H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> <i>kg / t, ore</i>	NaClO <sub>3</sub> <i>g/t, ore</i>	Filter Cake Resistance, <i>m/kg</i>
-	2.5	4.08 × 10 <sup>9</sup>
75	2.5	4.40 × 10 <sup>9</sup>
100	2.5	7.39 × 10 <sup>9</sup>
150	2.5	8.20 × 10 <sup>9</sup>
75	-	3.92 × 10 <sup>9</sup>
75	2.5	4.40 × 10 <sup>9</sup>
75	3.5	4.71 × 10 <sup>9</sup>
75	5.0	4.87 × 10 <sup>9</sup>



Table 9. Difference of Filter Cake Resistance on Samples  
after Leach

Sample	Flocculant g/t, ore	Filter Cake Resistance, m/kg
BUK - EE	-	$18.09 \times 10^9$
Pit	FA 10, 50	$7.85 \times 10^9$
Ore	FA 10, 100	$7.04 \times 10^9$
	FA 10, 200	$4.40 \times 10^9$
	FA 10, 300	$5.96 \times 10^9$
BON	FA 10, 50	$7.05 \times 10^9$
Pit	FA 10, 100	$5.02 \times 10^9$
Ore	FA 10, 200	$3.29 \times 10^9$
	FA 10, 300	$4.67 \times 10^9$

Table 10. Composition of Ore Sample from BUK-EE Pit

Element	Content
U	406 ppm
Mo	430 ppm
V	3610 ppm
SiO <sub>2</sub>	48.6 %
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	5850 ppm
Fe	4.9 %
Comp. H <sub>2</sub> O	2.7 %
Ig. Loss	30.7 %

Table 11. Leach Result at Steady - State (BON Pit Ore Sample)

Stage of Leach	Leached in Solution			pH	emf mv	Remarks
	U $\mu\text{g/ml}$	Mo $\mu\text{g/ml}$	V $\mu\text{g/ml}$			
1 st	72	ND	ND	1.8	385	U in Ore; 287 ppm
2 nd	192	10	63	1.6	496	
3 rd	237	6.9	76.4	1.65	478	U in Residue; 41 ppm
4 th	336	2.9	85.1	1.7	464	
5 th	331	2.9	91.6	1.8	459	Leach ; 85.7 %
6 th	340	3.0	101	1.8	443	

Conditions  $\text{H}_2\text{SO}_4$  : 75 kg / t , ore

$\text{NaClO}_3$  : 2.5 kg / t , ore

L/S : 0.7

Temp. : 65 °C

Mean Residence Time : 2 hrs

Table 12. Leach Result at Steady-State (BUK-EE Pit Ore Sample)

Stage of Leach	Leached in Solution			pH	emf mV	Remarks
	U $\mu\text{g}/\text{ml}$	Mo $\mu\text{g}/\text{ml}$	V $\mu\text{g}/\text{ml}$			
1 st	164	36	305	0.65	419	U in Ore ; 406 ppm
2 nd	271	38	360	0.83	454.3	
3 rd	360	24	400	0.9	433.5	U in Residue; 48 ppm
4 th	411	45	450	1.0	430	
5 th	424	38	495	1.1	425	Leach ; 88.2 %
6 th	428	40	500	1.18	422	

Conditions  $\text{H}_2\text{SO}_4$  : 100 kg / t,

$\text{NaClO}_3$  : 2.5 kg / t,

Temp. : 65 °C

L/S : 0.7

Mean Residence Time : 2 hrs

Table 13. Result of Solvent Extraction from Pregnant Solution (BON Pit Ore Sample)

Pregnant Sol'n Used, $\mu\text{g/ml}$	Stage of mixer- settler	Aqueous Phase $\mu\text{g/ml}$			Organic Phase $\mu\text{g/ml}$		
		U	Mo	V	U	Mo	V
U : 321	1 st	42	8	106	2137	5.1	<4
Mo : 8	2 nd	4	7	103	271	4.1	<4
V : 96	3 rd	<1	7	106	21	4.3	<4
SO <sub>4</sub> : 59	4 th	<1	7	106	ND	4.7	<4
	5 th	<1	7	106	ND	2.5	<4

Table 14. Result of Solvent Extraction from Pregnant Solution (BON Pit Ore Sample)

Pregnant Sol'n Used, $\mu\text{g/ml}$	Stage of Mixer- settler	Aqueous Phase $\mu\text{g/ml}$			Organic Phase $\mu\text{g/ml}$		
		U	Mo	V	U	Mo	V
U : 226	1 st	24	4.8	195	1484	-	-
Mo : 6.8	2 nd	2	4.8	191	146	-	-
V : 195	3 rd	<1	4.3	190	15	-	-
	4 th	<1	4.0	186	<1	-	-
	5 th	<1	3.4	182	<1	-	-

Table 15. Result of Solvent Extraction from Pregnant Solution (BUK-EE Pit Ore Sample)

Pregnant Sol'n Used, $\mu\text{g}/\text{ml}$	Stage of Mixer- settler	Aqueous Phase $\mu\text{g}/\text{ml}$			Organic Phase $\mu\text{g}/\text{ml}$		
		U	Mo	V	U	Mo	V
U : 123	1 st	14	-	-	810	140	-
Mo : 45	2 nd	1	-	-	92	-	-
V : 242	3 rd	<1	-	-	5	-	-
	4 th	<1	-	-	<1	-	-
	5 th	<1	23	-	<1	-	-

Table 16. Result of Solvent Extraction from Pure Uranium Solution

Pure Uranium Sol'n, $\mu\text{g}/\text{ml}$	Stage of Mixer- Settler	Aqueous Phase $\mu\text{g}/\text{ml}$	Organic Phase $\mu\text{g}/\text{ml}$
U : 301	1 st	35	2001
	2 nd	ND	166
	3 rd	ND	4
	4 th	ND	ND
	5 th	ND	ND

Table 17. Losses of Amine to Aqueous Phase

Experiment No.	$R_o^a$	Loss of Amine, %
1	2	1.73
	5	1.73
	10	2.26
	20	2.26
	30	2.8
2	2	2.26
	5	2.66
	10	2.8
	20	2.93
	30	2.93

Table 18. Uranium Grade of Ore Samples

(Sampling Date ; 1981. 7.)

Sample	Position	Sample size	Content U, $\mu\text{g} / \text{ml}$	Average Content U, $\mu\text{g} / \text{ml}$
BON Pit	1	-3 cm	266	287  (Except 4 )
	2	"	249	
	3	"	297	
	4	"	168	
	5	"	324	
	6	+5 cm	276	
	7	"	309	
BUK - IL Pit	1	-3 cm	263	261
	2	"	259	
BUK - EE Pit	1	-3 cm	401	402
	2	"	402	



Table 19. Result of Leach Test for Selection of Uranium  
Ore Sample

Sample	Run No.	Leach Condition		Pregnant Solution		Leach efficiency %
		H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> kg/t, ore	NaClO <sub>3</sub> kg/t, ore	pH	emf mV	
BUK-IL Pit (261 μgU/mg)	1	60	2.5	1.2	730	75
	2	75	"	1.2	755	82
	3	80	"	1.05	762	84.3
	4	90	"	0.95	790	89.5
BUK-EE Pit (402 μgU/mg)	1	75	2.5	1.4	440	87
	2	80	"	1.3	445	88
	3	90	"	1.25	450	90
	4	100	"	1.15	450	91
	5	75	3.5	1.25	500	87.5
	6	"	5.0	1.2	530	88.3
BON Pit (247 μgU/mg) (300 μgU/mg) (310 μgU/mg)	1	75	2.5	1.37	415	88
	2	"	"	1.45	425	89
	3	90	"	1.3	445	92
	4	75	5.0	1.8	335	26

Table 20. Result of Leach Test on BUK-EE Ore Sample for  
Test Operation of Pilot Plant

Run No.	Leach Condition**			Pregnant Solution		Leach efficiency %
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> kg/t, ore	NaClO <sub>3</sub> kg/t, ore	Time hrs	pH	emf mV	
1-1	50	0	2	1.58	377	26.5
1-2	60	"	"	1.5	387	37.5
1-3	70	"	"	1.4	406	47.3
1-4	80	"	"	1.3	422	53.2
1-5	90	"	"	1.25	425	59.5
2-1	50	1.25	2	1.7	410	35.8
2-2	60	"	"	1.68	417	55.7
2-3	70	"	"	1.55	422	65.5
2-4	80	"	"	1.5	428	71.0
2-5	90	"	"	1.3	437	79.5
3-1	50	2.5	2	1.8	431	55.5
3-2	60	"	"	1.67	433	65.3
3-3	70	"	"	1.55	430	80.5
3-4	80	"	"	1.45	448	85.6
3-5	90	"	"	1.36	451	89
3-6	100	"	"	1.35	449	91
3-7	120	"	"	1.15	465	93
3-8	150	"	"	1.35	459	95.5
3-9	80	"	3	1.4	450	86.3
3-10	"	"	4	1.37	445	87.0
3-11	"	"	6	1.55	440	87.5
3-12	"	3.5	"	1.0	824	82.0*
4-1	50	3.5	2	1.9	427	70.4
4-2	60	"	"	1.6	436	75.8
4-3	70	"	4	1.5	440	83.6
4-4	80	"	"	1.4	454	88.3
4-5	90	"	"	1.2	461	91.5
5-1	50	5.0	2	1.9	455	65.5
5-2	60	"	"	1.75	453	77.7
5-3	70	"	"	1.62	459	84.5
5-4	80	"	"	1.45	465	89.5
5-5	90	"	"	1.3	472	92.5

\* Ambient Temperature Leach

\*\* Leach Temperature ; 65 °C  
Solid to Liquid Ratio ; 1/0.7

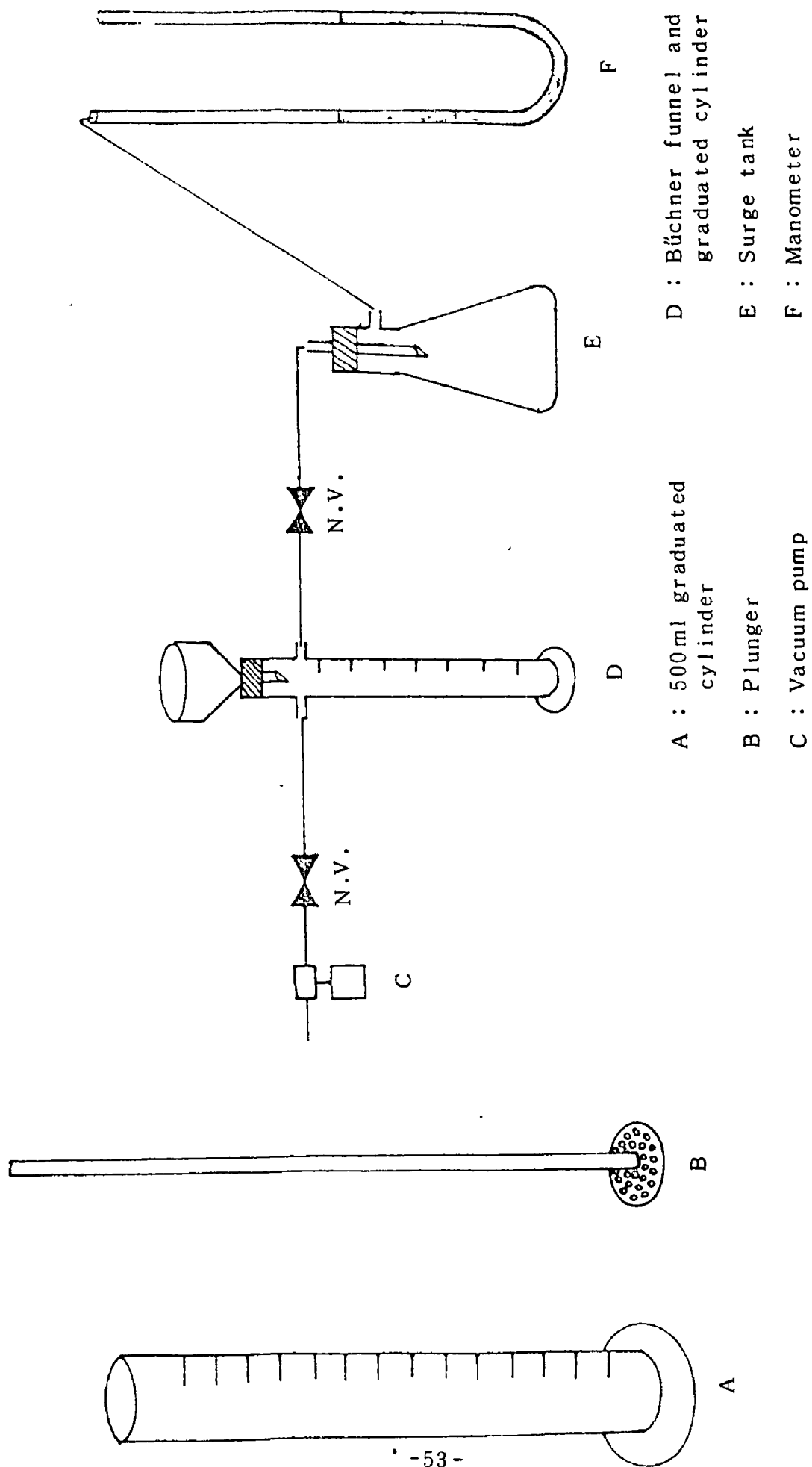


Fig.1. Schematic diagram of the apparatuses for Batch Settling Test and Filtering Test.

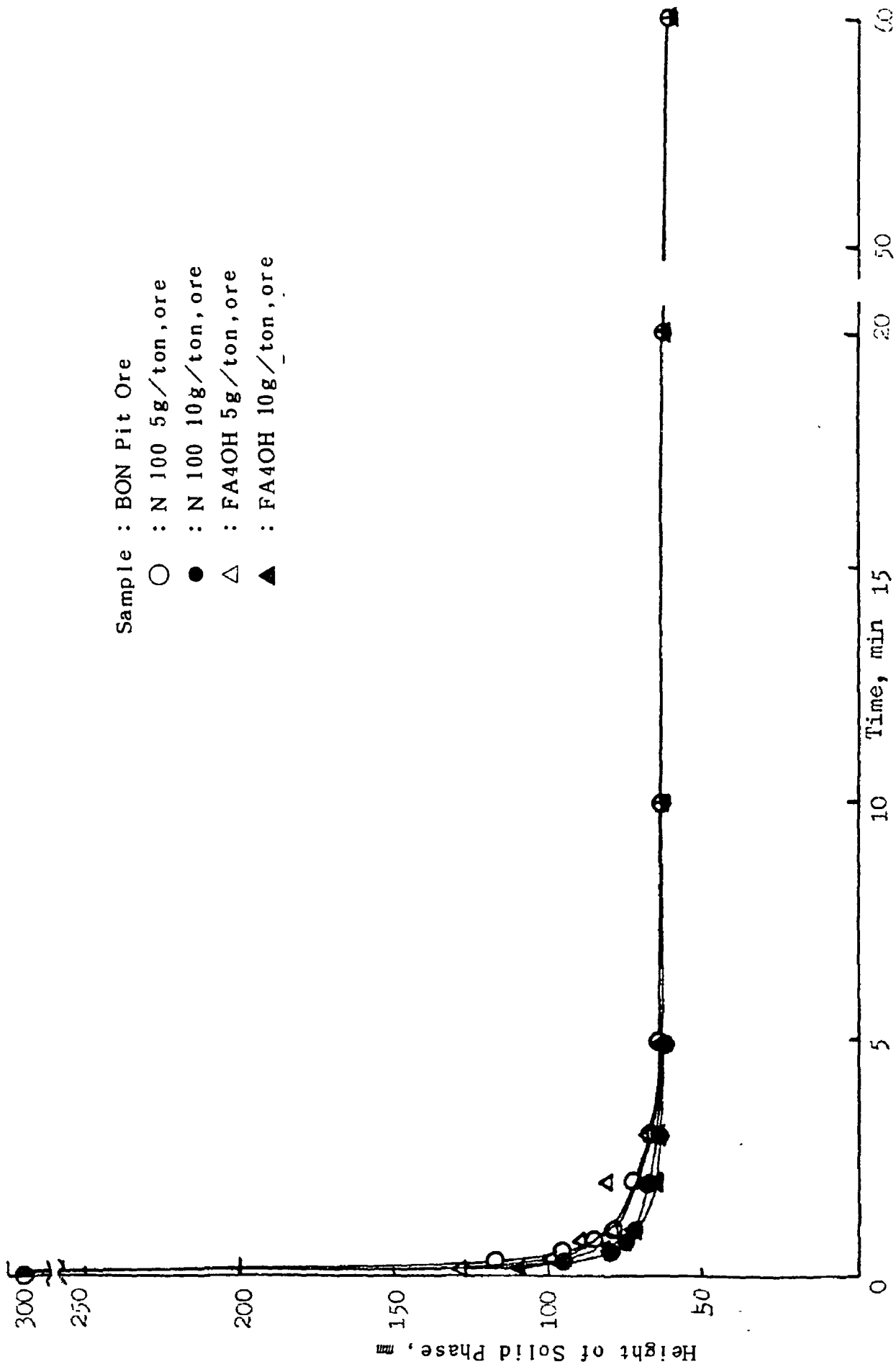


Fig.2. Solid Phase Height vs. Time Relationship for Settling Test on the Pulp before Leach

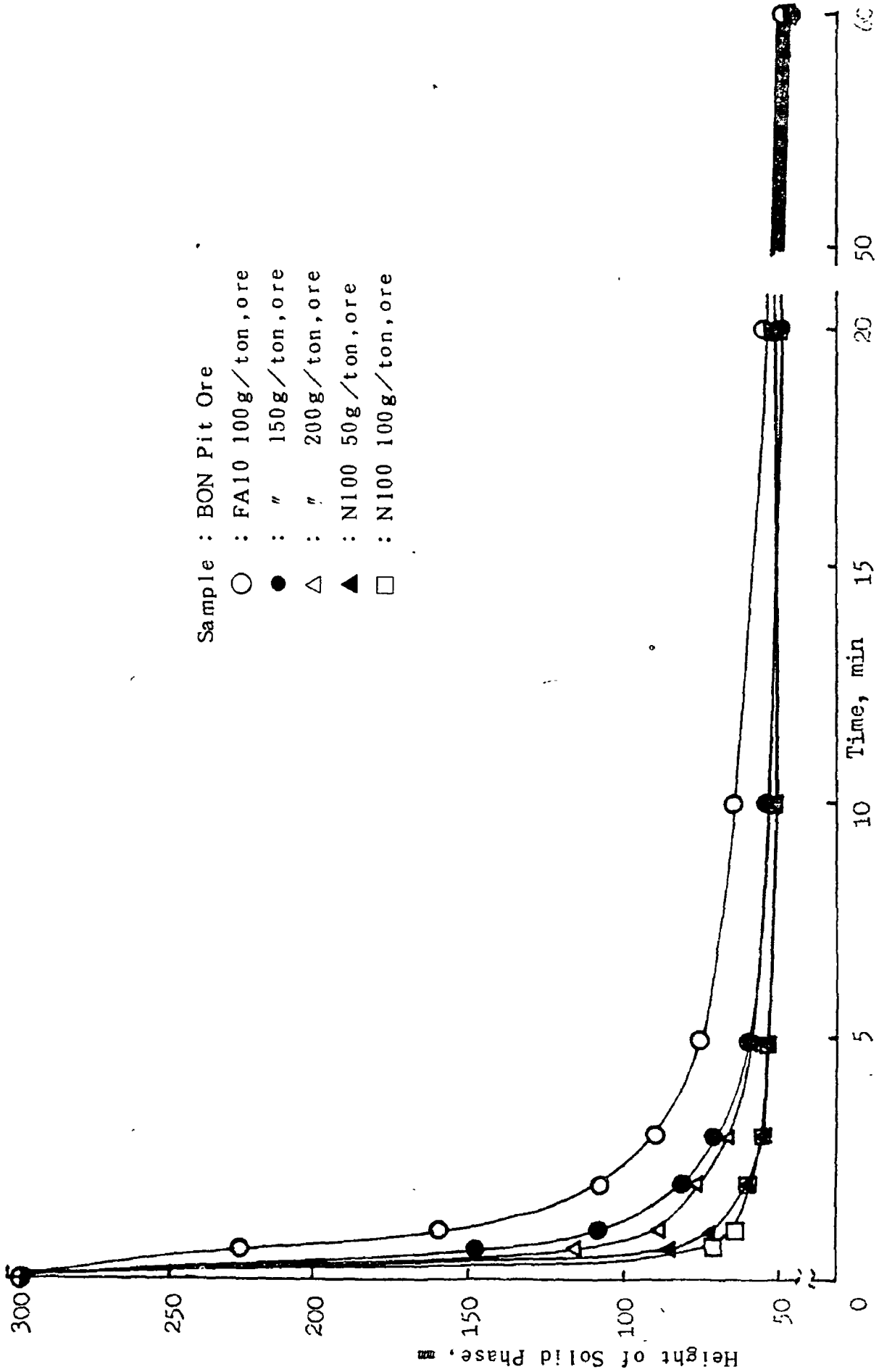


Fig. 3. Solid Phase Height vs. Time Relationship for Settling Test on the Pulp after Leach.

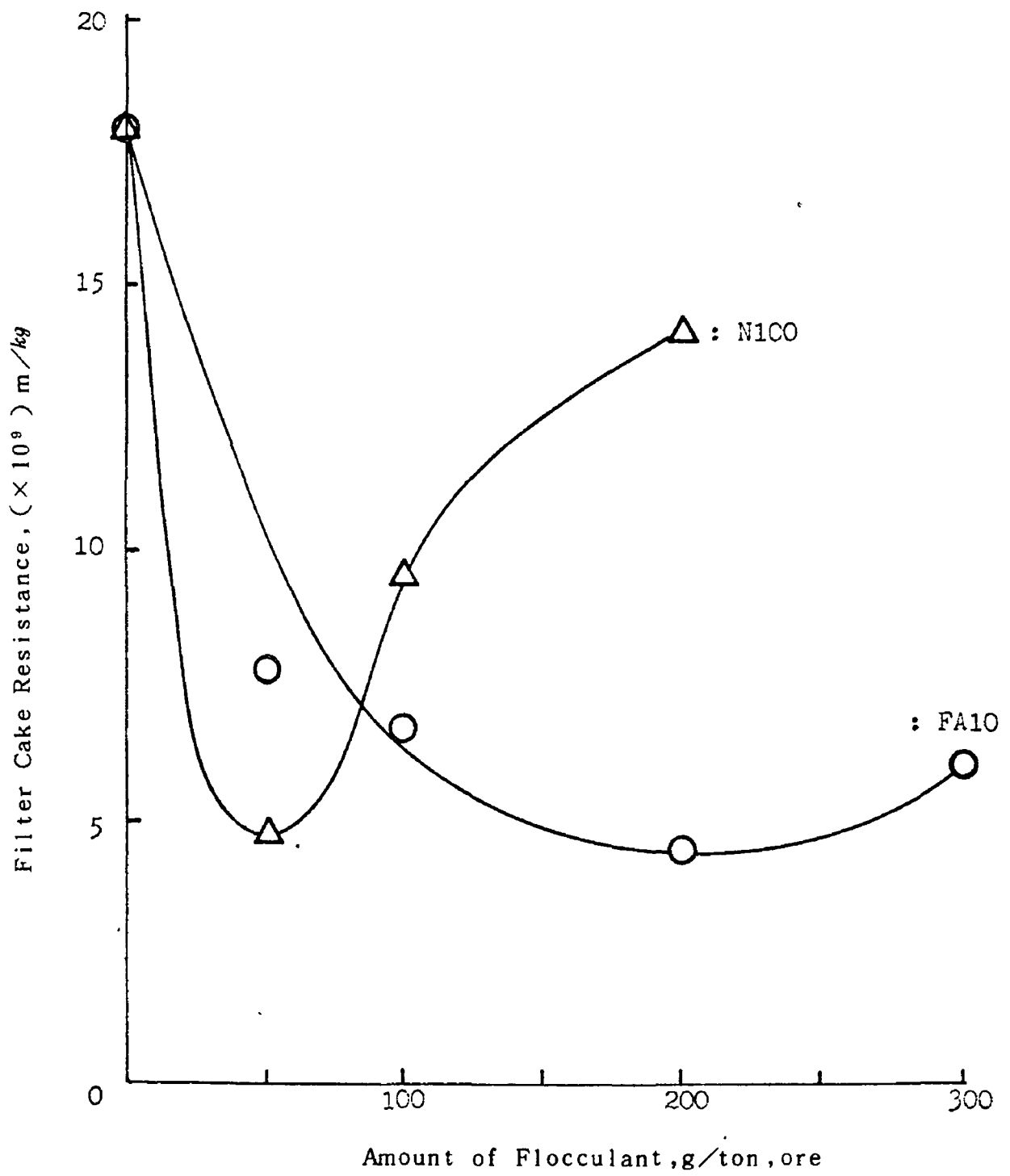


Fig.4. Effect of the Flocculants on Filter Cake Resistance of Pulp after Leach.

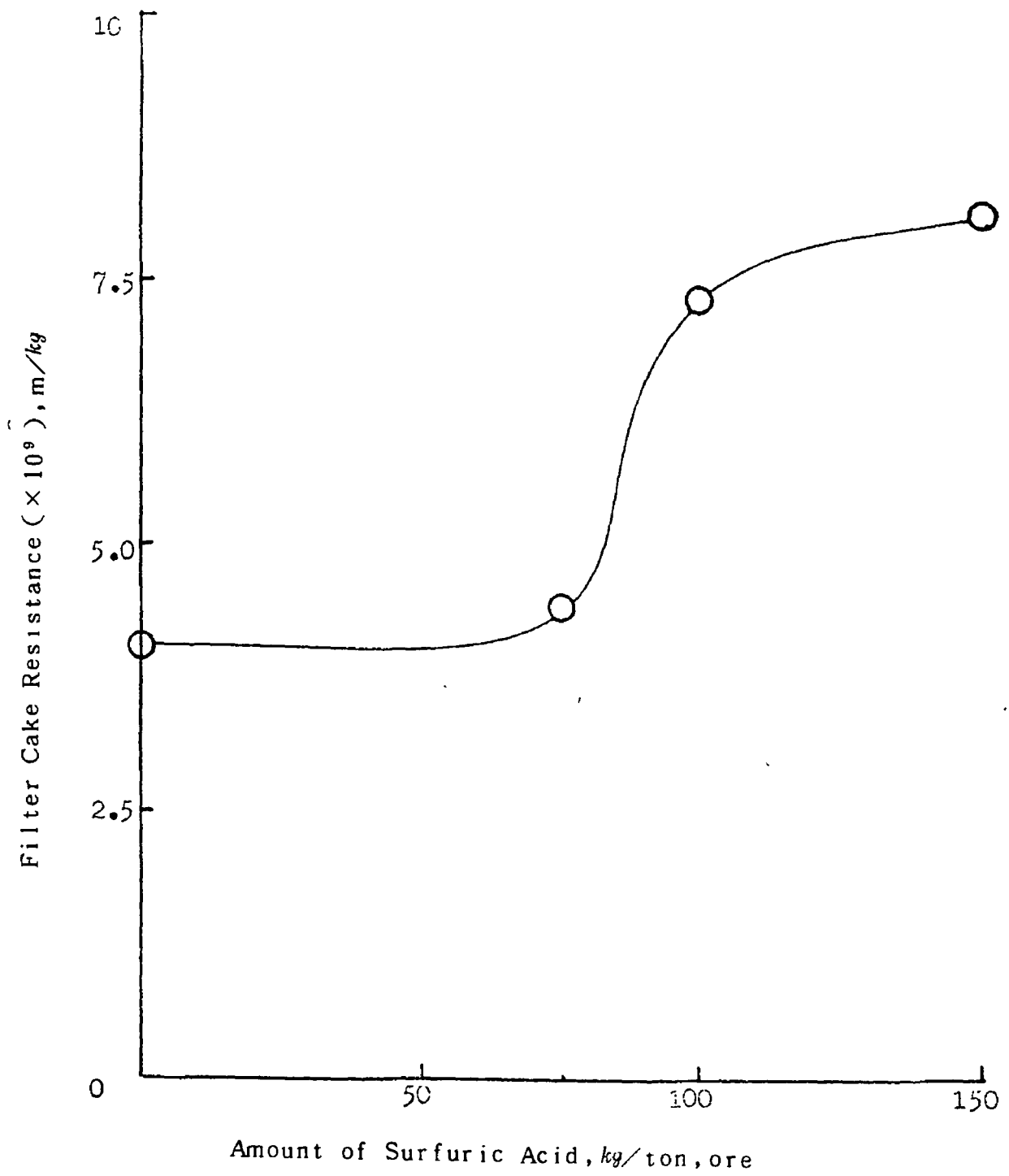


Fig.5. Effect of the Amount of Surfuric Acid on Filter Cake Resistance of pulp after Leach.

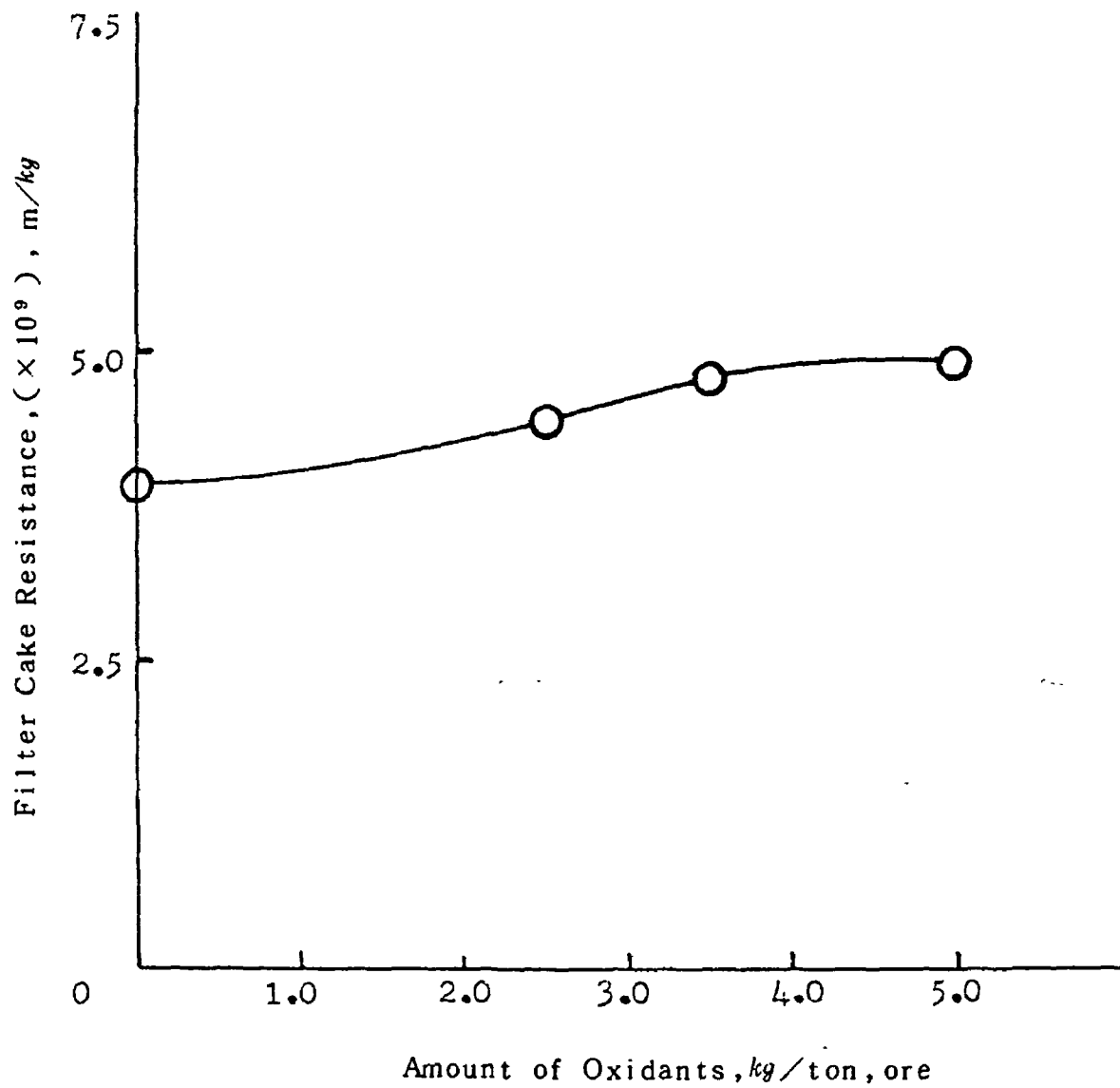


Fig.6. Effect of the Amount of Oxidant on Filter Cake Resistance of pulp after Leach.



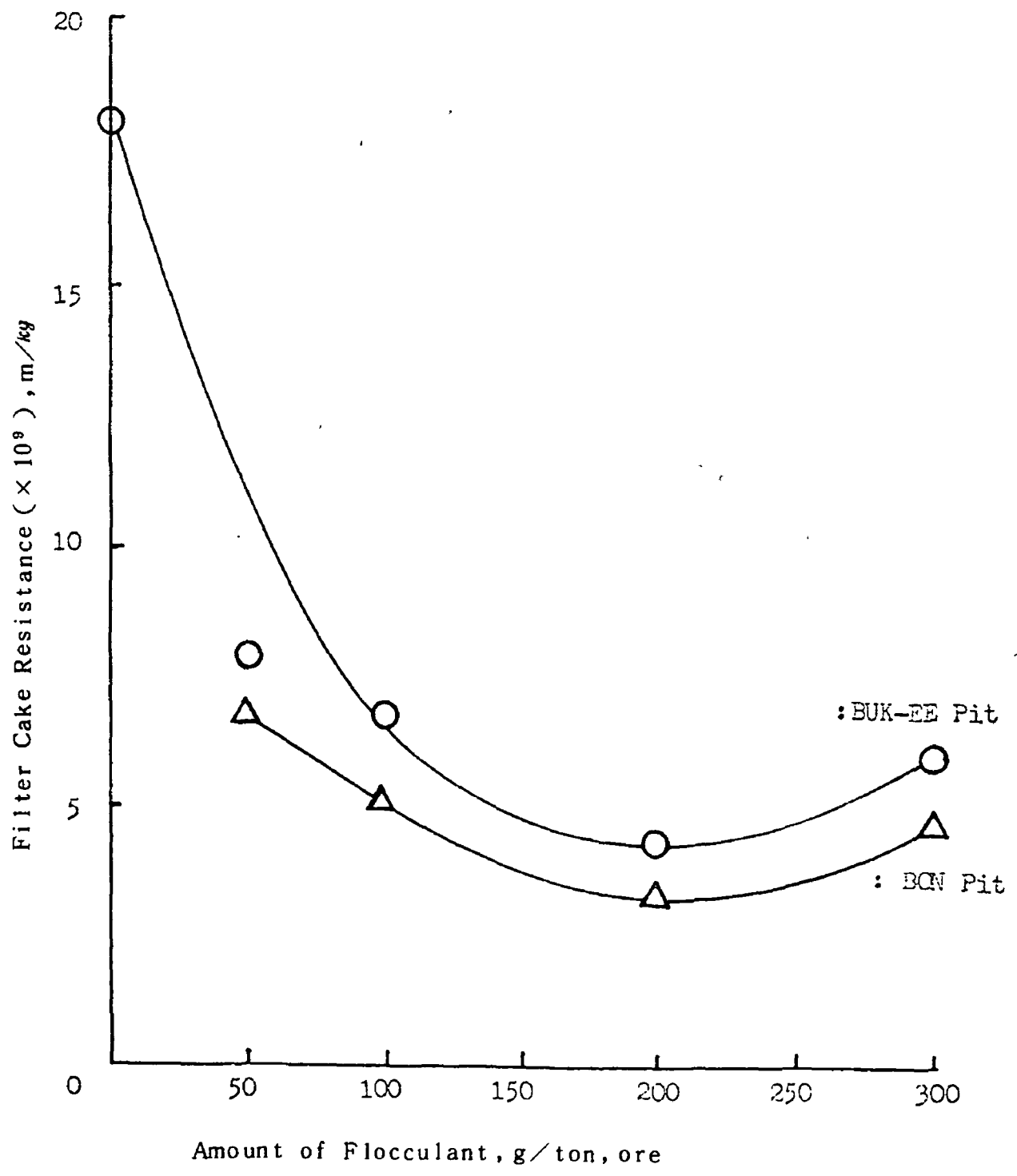
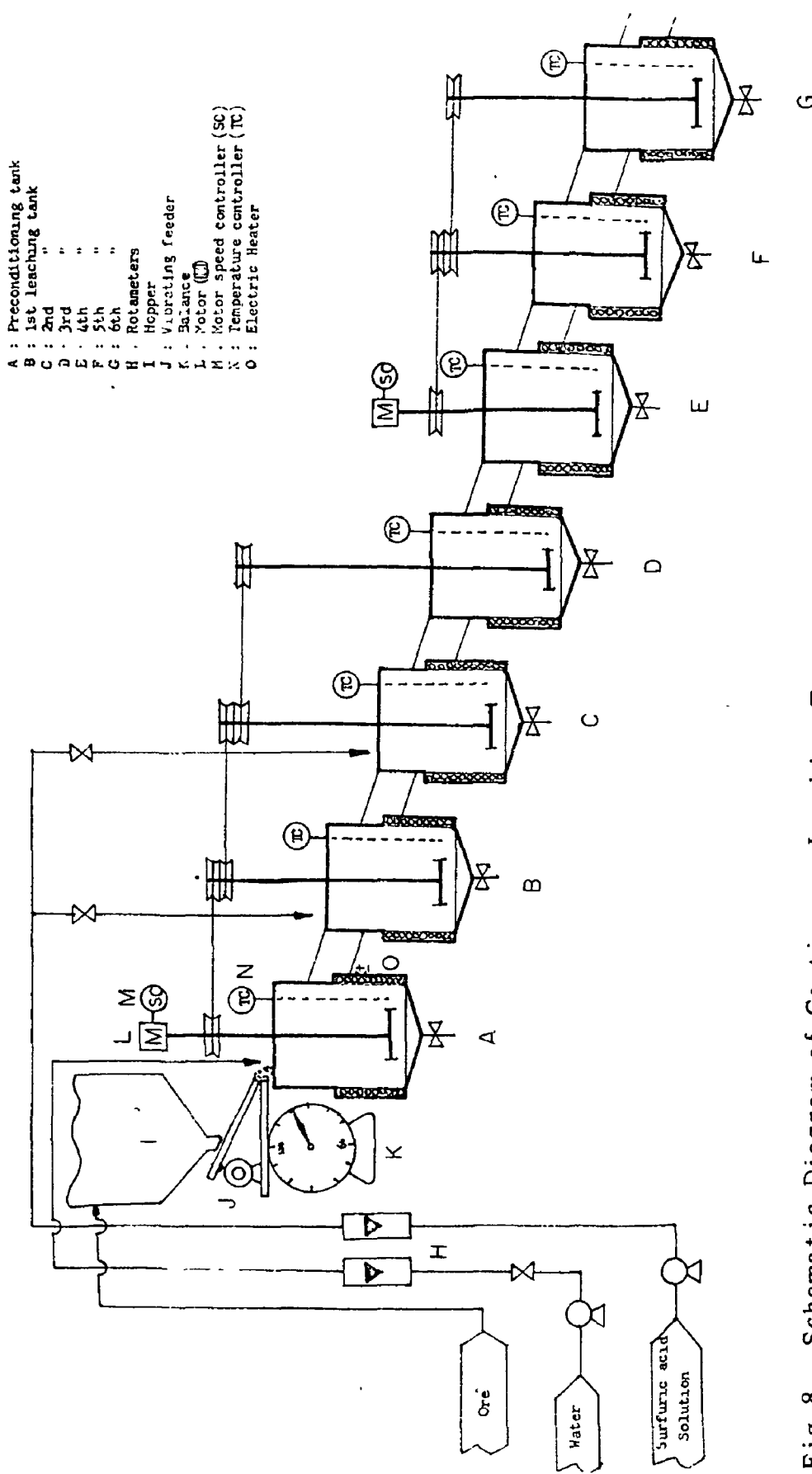


Fig.7. Difference of Filter Cake Resistance  
-after Leach.



- A : Preconditioning tank
- B : 1st leaching tank
- C : 2nd
- D : 3rd
- E : 4th
- F : 5th
- G : 6th
- H : Rotameters
- I : Hopper
- J : Vibrating feeder
- K : Balance
- L : Motor
- M : Motor speed controller (SC)
- N : Temperature controller (TC)
- O : Electric Heater

Fig.8. Schematic Diagram of Continuous Leaching Tanks

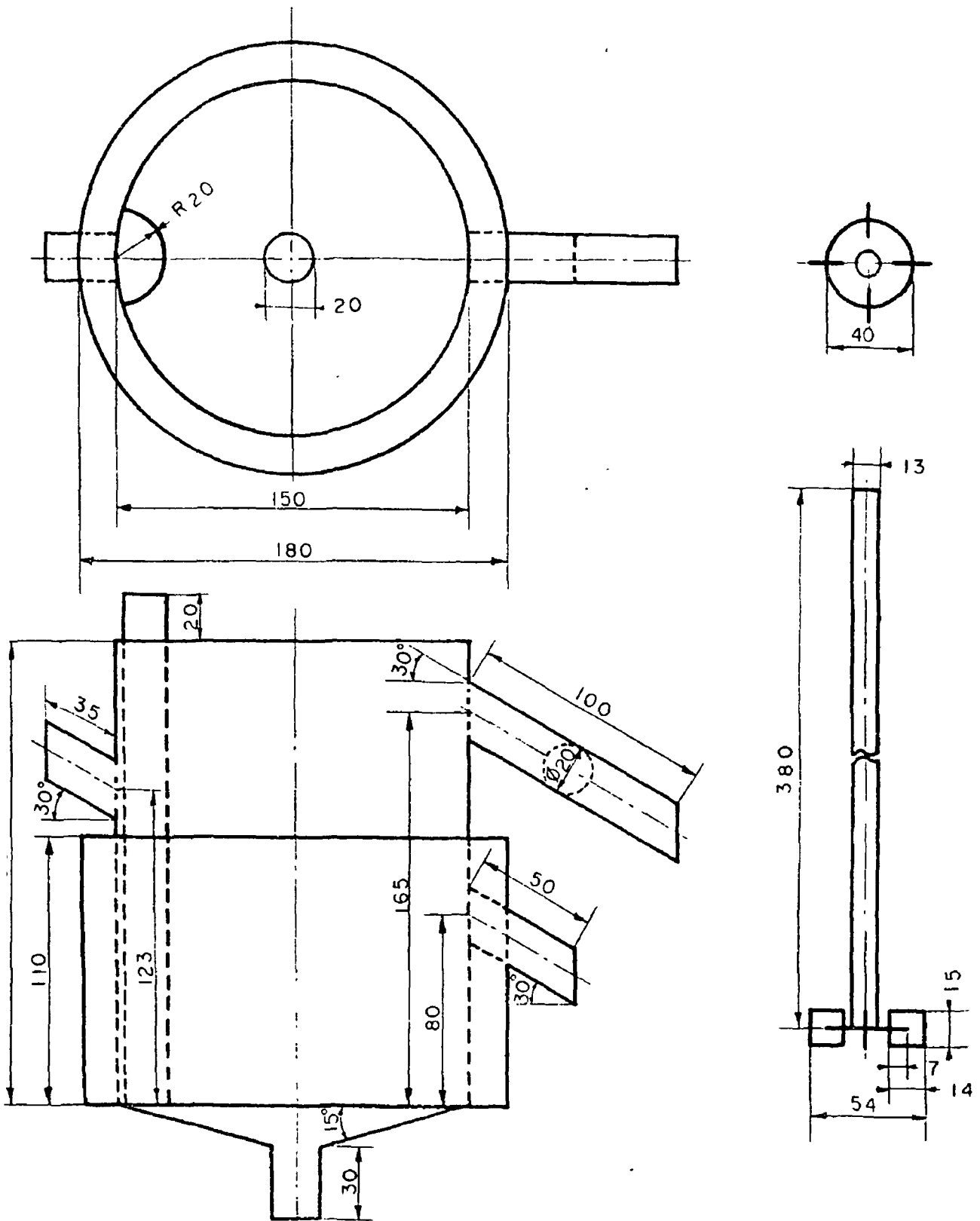


Fig.9. Detail Drawing of Leaching Tank and Stirring Impeller

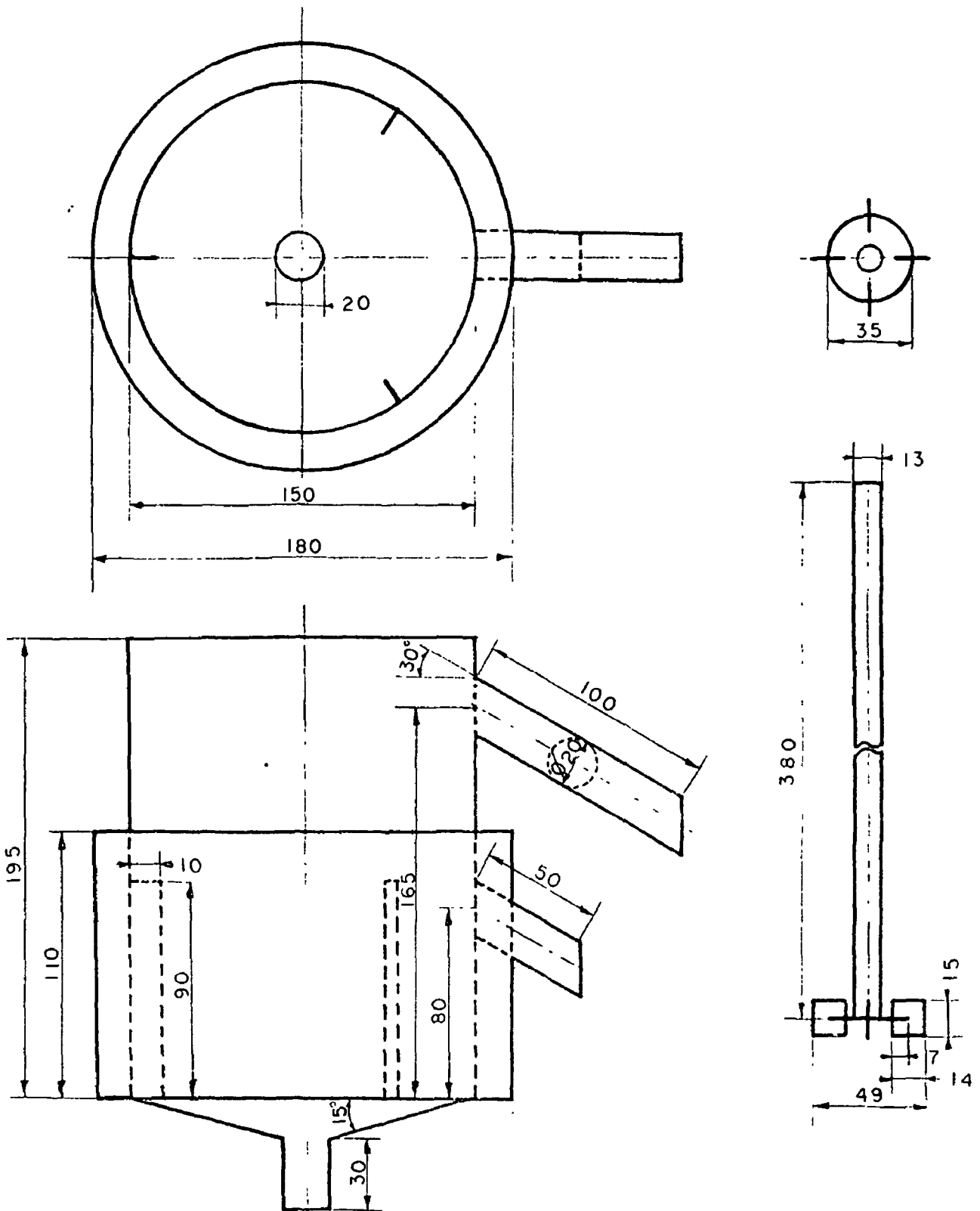


Fig.10. Detail Drawing of Preconditioning Tank and Stirring Impeller

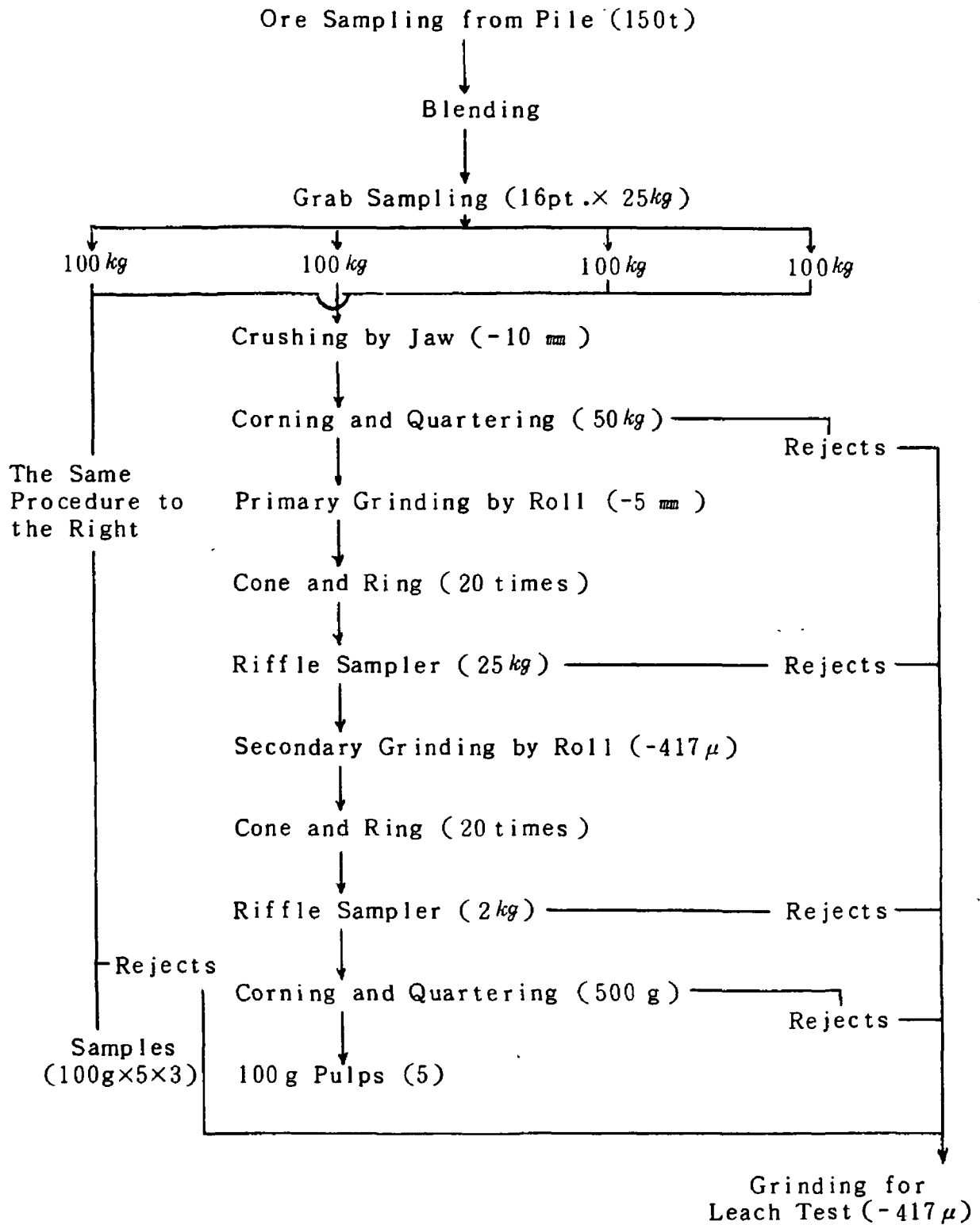


Fig. 11. Hand-Sampling Flowsheet Used for BUK-EE Pit Ore

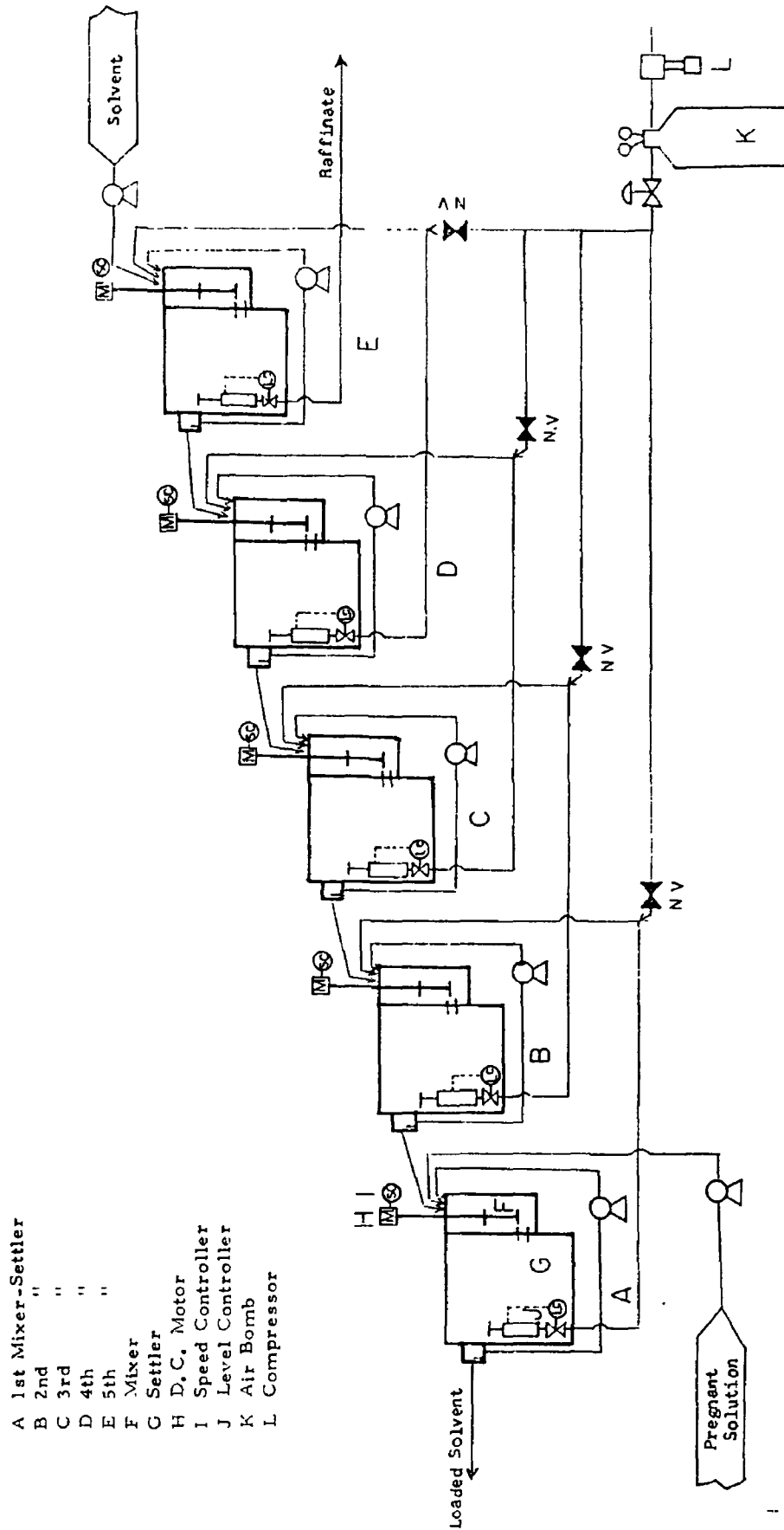


Fig.12. Schematic Diagram of Mixer-Settler Units for Solvent Extraction

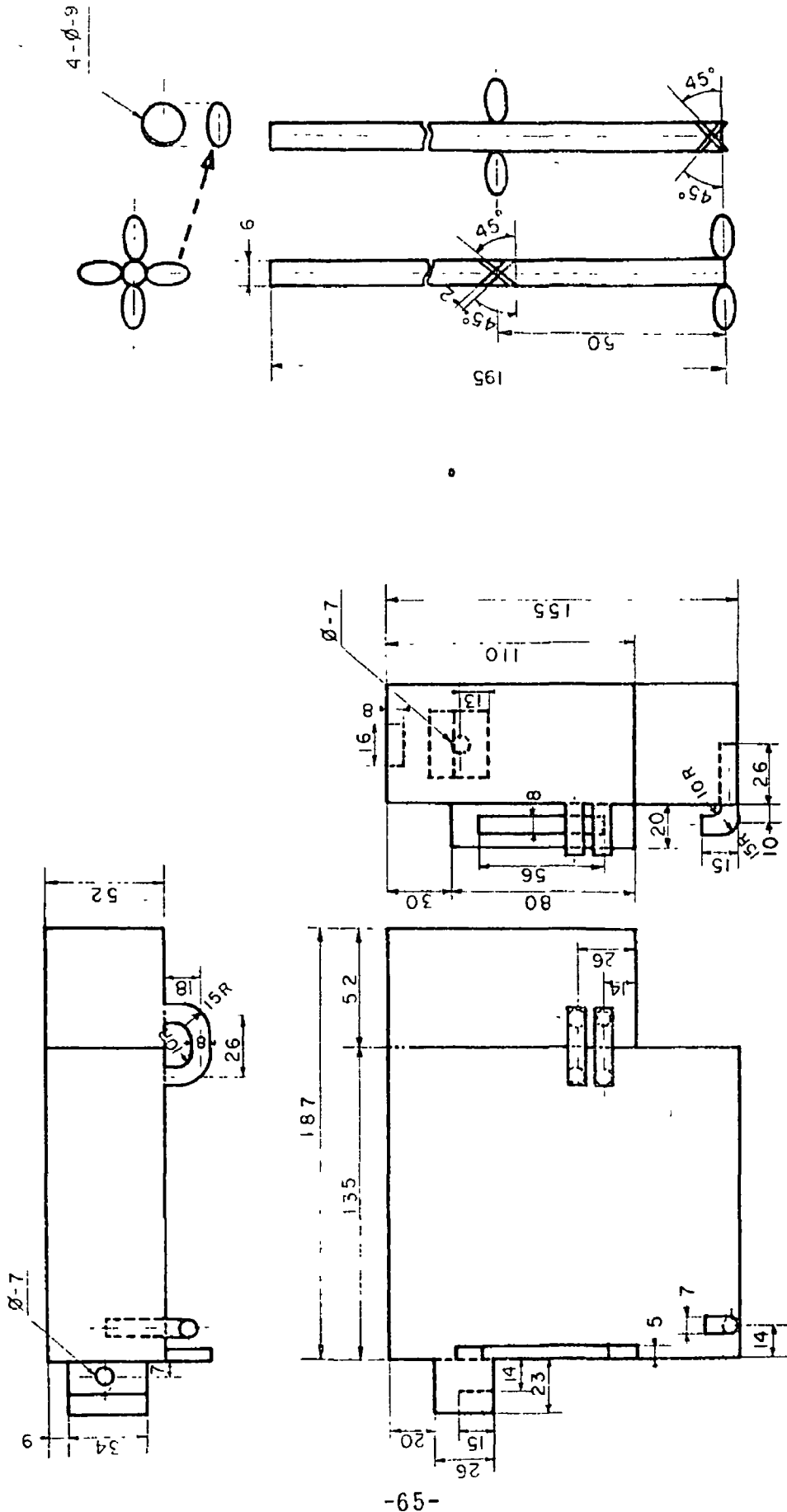
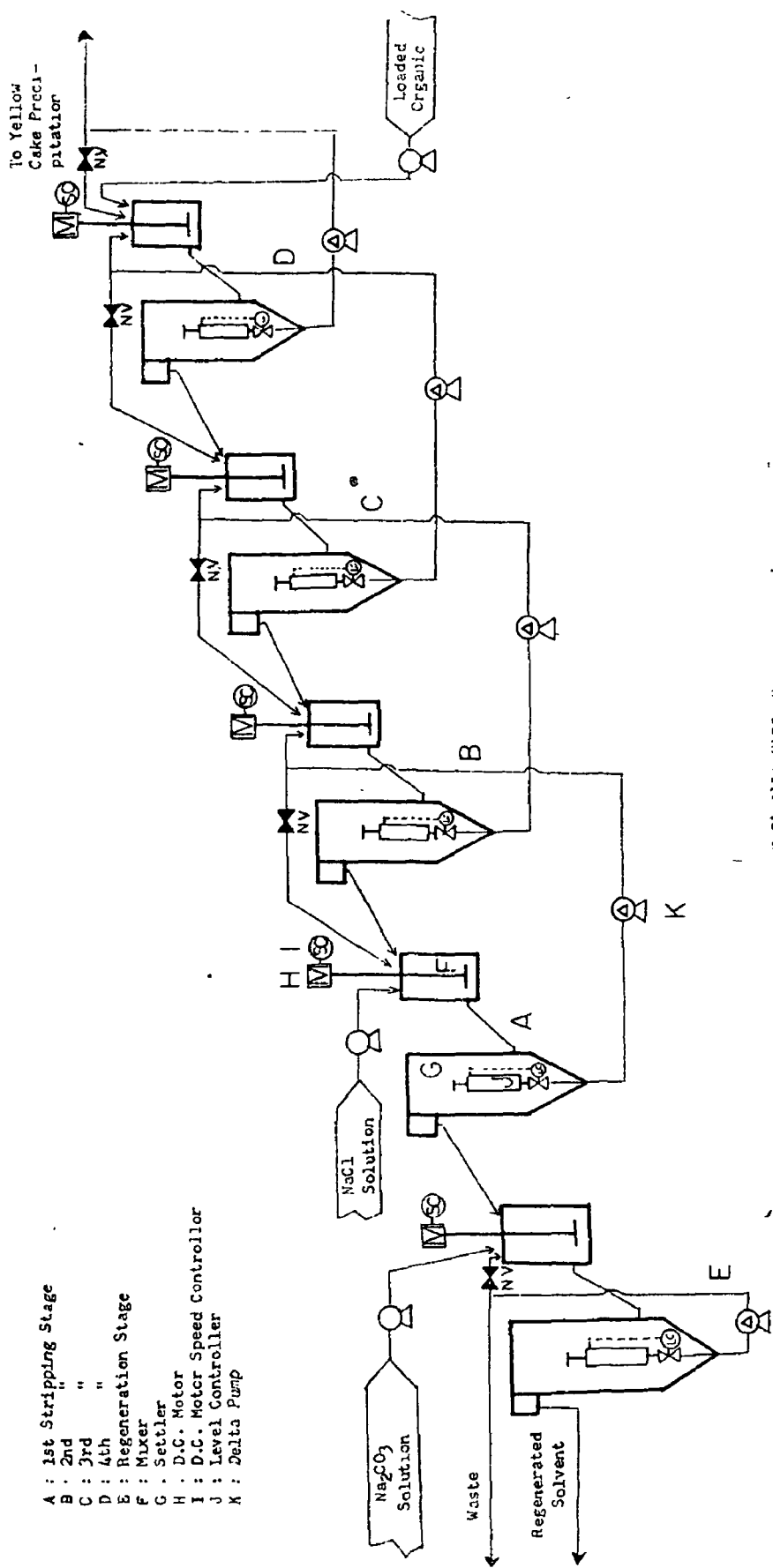


Fig.13. Detail Drawing of Mixer-Settler and Impeller for Solvent Extraction



- A : 1st Stripping Stage
- B : 2nd       "       "
- C : 3rd       "       "
- D : 4th       "       "
- E : Regeneration Stage
- F : Mixer
- G : Settler
- H : D.C. Motor
- I : D.C. Motor Speed Controller
- J : Level Controller
- K : Delta Pump

Fig.14. Schematic Diagram of Stripping and Solvent Regeneration Circuits



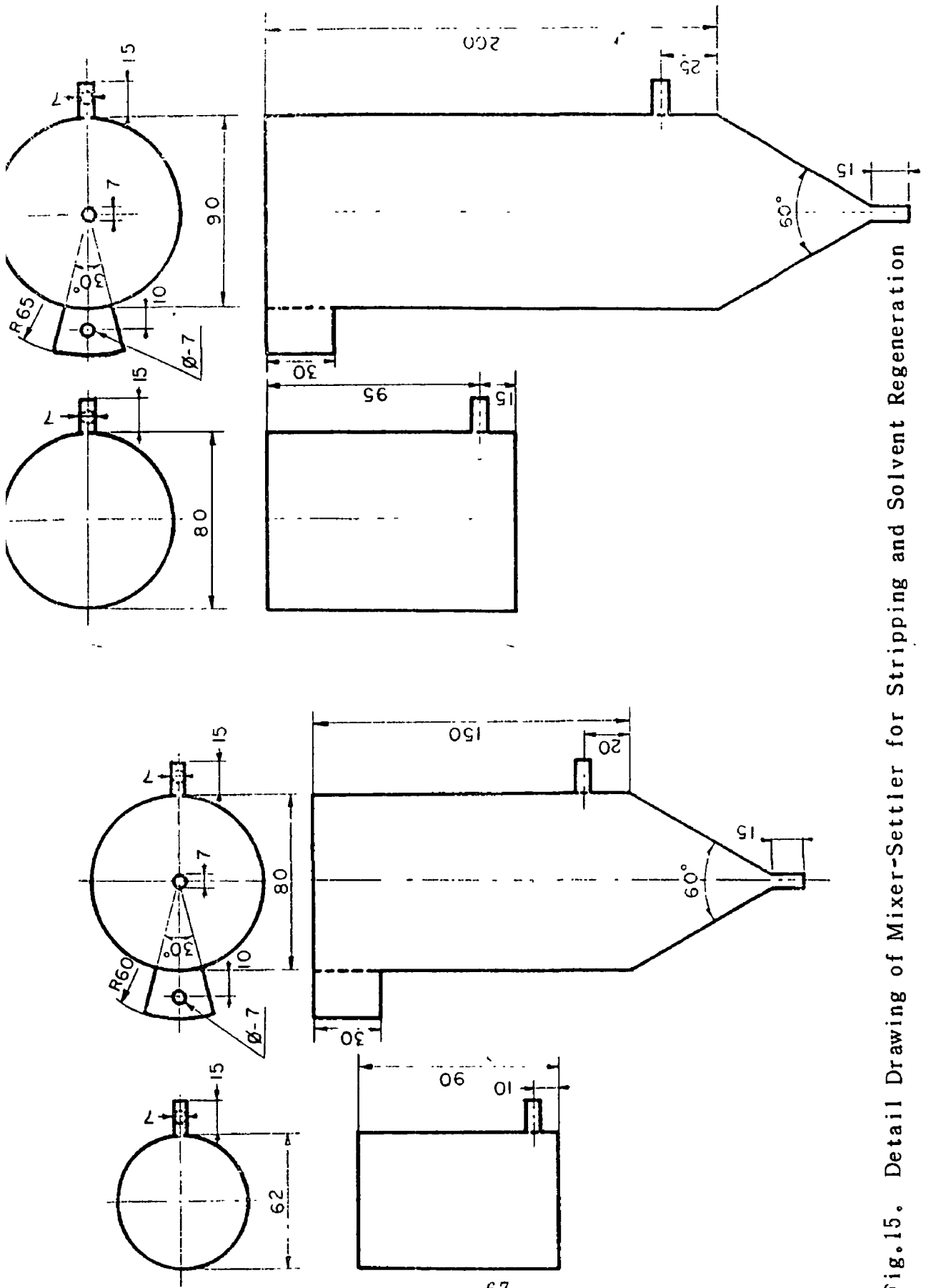


Fig.15. Detail Drawing of Mixer-Settler for Stripping and Solvent Regeneration

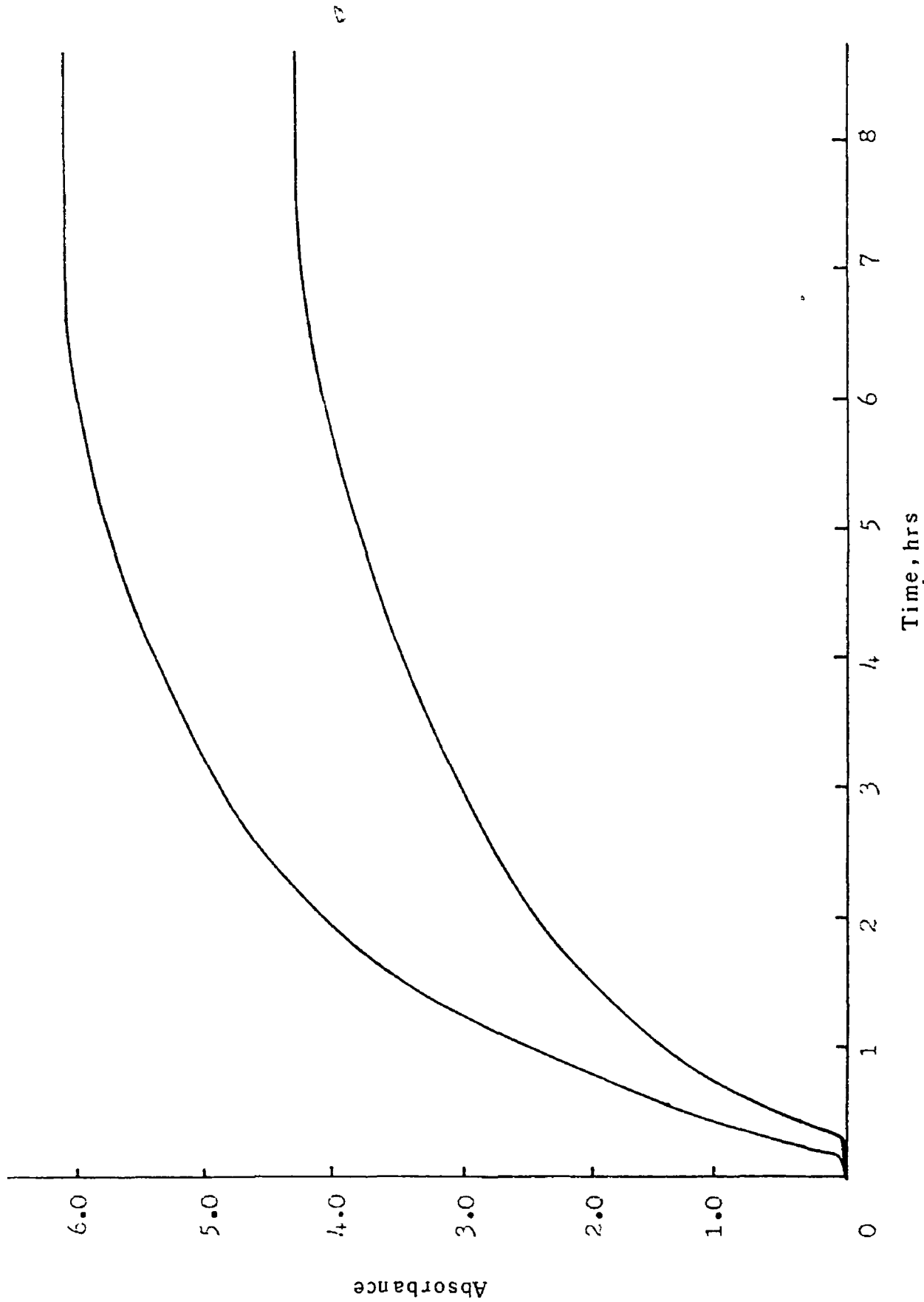


Fig.16. Time Required for steady-state in Solvent Extraction

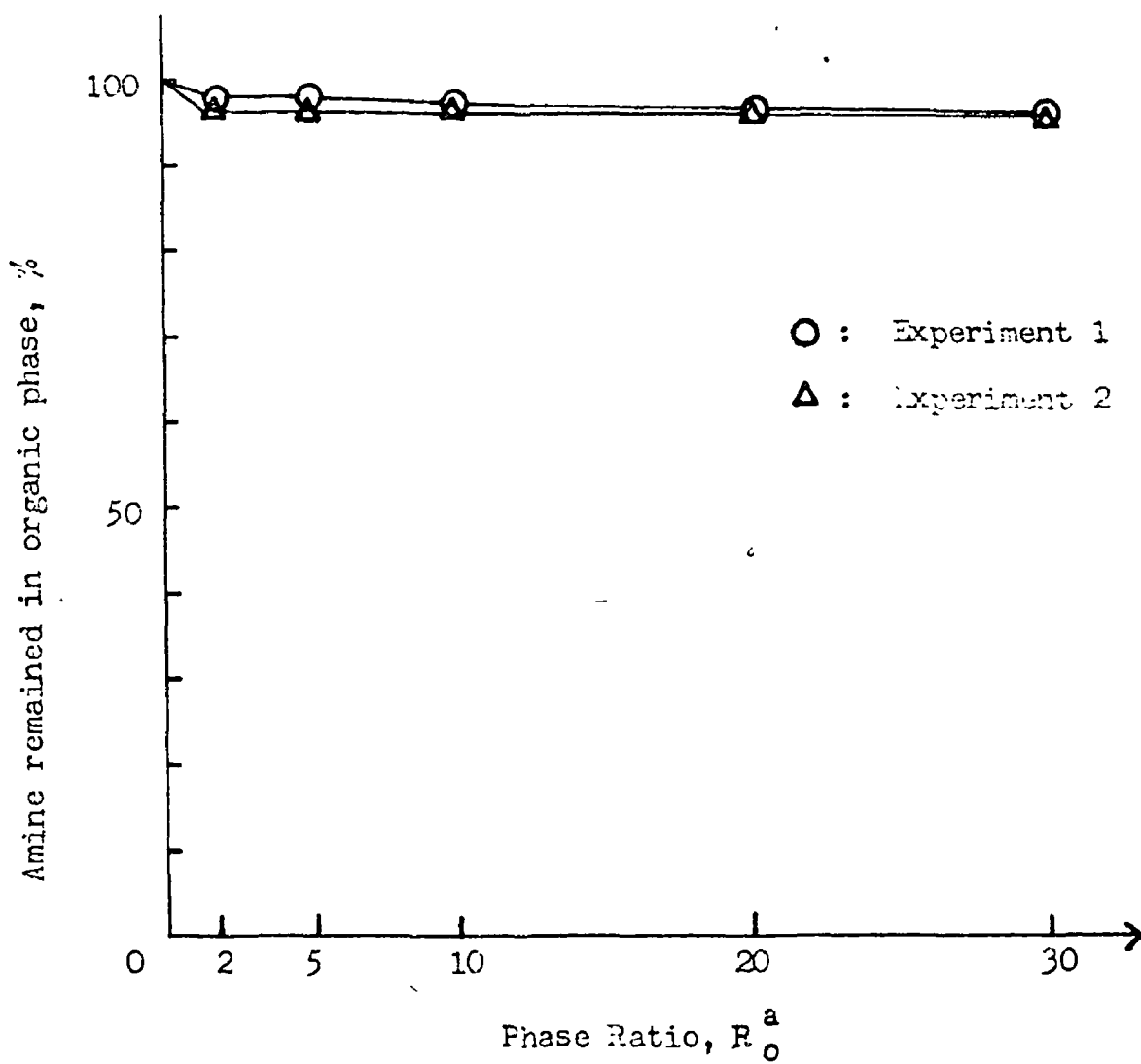


Fig. 17. Loss of Amine to Aqueous Phase.

## 參 考 文 獻

1. Ore Treatment Facility COGEMA Basic Laboratory Study, Final Report(22pp.), COGEMA National Uranium Branch (1978).
2. 김치한등, 1979年度 研究報告書, 化學工程技術開發(Ⅱ), KNFDI(1979).
3. 김치한등, "우라늄 精鍊에 關한 研究", KAERI/RR-209/80 (1980).
4. J. W. Clegg and D. D. Foley, Uranium Ore Processing, p128, Addison-Wesley Publishing Company, Inc., Reading, Massachusetts, U. S. A.(1958).
5. V. F. Harrison, "A Study of the Effect of Different Impeller Speeds on the Extraction of Uranium from a Sample of Ute Ore, USAEC Report WIN-29, National Lead Company, Inc., Dec. 1 (1955).
6. J. G. Moore, K. B. Brown and C. F. Coleman, "Further Studies of Amines as Extractants for Uranium from Acid Sulfate Solution", USAEC Report ORNL-1922, Oak Ridge National Laboratory, Dec. 6 (1955).
7. C. Orr, Filtration, Marcel Dekker, Inc., New York (1977).
8. W. P. Talmage and E. B. Fitch, "Determining Thickener Unit

- Area" I&EC, 47(1), 38 (1955).
9. W. Bodman, T. S. Yatish and C. S. Michael, "Settling of Flocculated Suspensions of Titanium Dioxide and Alum Mud in Water", I & EC, 11(1), 46 (1972).
  10. R. Simba, H.L. Frisch and F. R. Eirich, J. Phys. Chem., 57, 584 (1953).
  11. R. A. Ruehrwein and D. W. Ward, Soil Science, 73, 481(1952).
  12. A. Silberberg, J. Phys. Chem., 66, 1884(1962).
  13. A. S. Michaels and O. Morelos, "Polyelectrolyte Adsorption by Kaolinite", I&EC, 47(9), 180 (1955).
  14. D. J. Crouse et al., "Amine Extraction Processes for Uranium Recovery from Sulfate liquors", USAEC Report ORNL-1959, Oak Ridge National Laboratory, Sep. 30 (1955).
  15. W. D. Arnold and D. J. Crouse, "Further Evaluation of Amines as Extractants for Uranium from Sulfate Liquors, USAEC Report ORNL-3030, Oak Ridge National Laboratory, Jan. 12 (1961).
  16. K. B. Brown et al., "The Use of Amines as Extractants for Uranium from Acidic Sulfate Liquors", AECD-4142, May 27 (1954).

精鍊技術에 關한 研究

---

1982 年 4 月 13 日 印 刷  
1982 年 4 月 15 日 發 行  
發行人 車 宗 熙  
發行處 韓 國 에 너 지 研 究 所  
서울特別市道峰區孔陵洞 170-2  
電 話 (972) 2081 ~ 9

---

印刷所 서울 筭 印刷 株 式 會 社  
723-8144, 0763

분수넘는 사치낭비 우리살림 파탄온다