

제 2 장 선행핵연료주기 분리공정

한국교통대학교 화공생물공학과 박병홍

선행 핵연료주기(front end fuel cycle)는 우라늄 채광으로부터 핵연료 가공까지를 말하며 그 공정은 그림 2.1의 에서 보는 바와 같이 천연 우라늄을 핵연료 물질로 사용하는 중수로(CANDU: CANada Deuterium Uranium)의 경우는 우라늄 정련→변환→핵연료 가공 단계의 단위공정들로 구성되어 있으며, 농축 우라늄을 핵연료 물질로 사용하는 가압경수로(PWR: Pressurized Water-cooled Reactor)에 있어서는 우라늄 정련→변환→동위원소 분리→재변환→핵연료 가공단계의 단위공정들로 각각 구성된다.

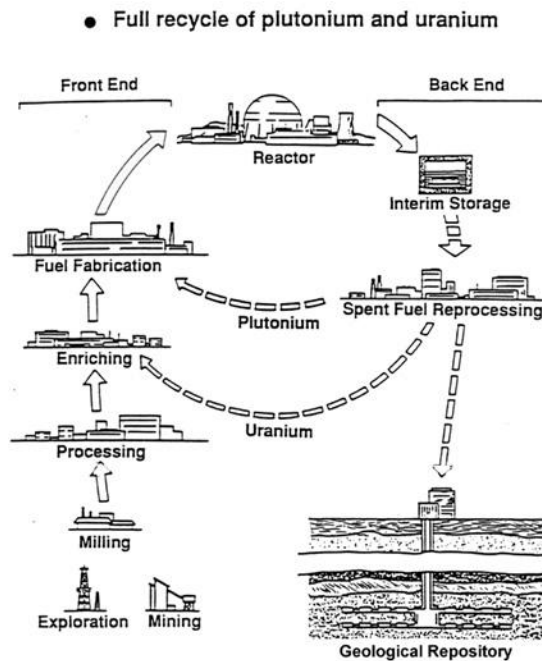


그림 2.1 핵연료주기 개략도

2.1. 우라늄 정련

정련은 우라늄 원광에서 옐로우케익(yellow cake)(그림 2.2)을 만들어 내는 공정(그림 2.3)을 말한다. 우라늄 정련공정은 원광파쇄-침출-고액분리-정제-침전공정으로 구성되어 있다. 채굴된 원광은 우선 조쇄(crushing), 미분쇄(grinding)를 통하여 잘게 부숴진다. 분쇄된 원광분말 슬러리에 황산 또는 알칼리 등의 침출제 및 산화제를 가하여 가열하면 우라늄은 광물질들과 함께 암석으로부터 녹아 나온다. 이렇게 우라늄을 녹여내는 공정을 침출이라 한다. 원광 중 탄산염의 성분이 존재하면 알칼리 용액을 가해 처리하는 알칼리 침출법이 이용되는데 대부분의 정련공정에는 황산을 침출제로 사용하는 산침출법이 사용된다. 침출 후 우라늄은 이온 상태로 용액 중에 녹아 있으므로 불용성인 고형성분과 분리하여 정제단계를 들어간다. 정제단계는

일반적으로 이온 교환 수지법과 용매추출법으로 대변할 수 있는데 이 공정에서는 용액 중 공존하는 다른 불순물과 분리하는 정제뿐만 아니라 우라늄의 상대적 농도를 높여주어 우라늄의 회수를 쉽게 만든다. 정제된 우라늄 이온이 존재하는 용액에 알칼리를 가해 침전시키면 옐로우케익(그림 2.2)이라는 황색 분말이 얻어진다. 이 분말은 우라늄의 성분이 70-80%가량 함유되어 있으며, 이것은 우라늄 정광(uranium concentrate)이라고도 한다. 건조된 상태를 기준으로 우라늄 정광(옐로우케익)의 전형적인 조성은 표 2.1과 같다.



그림 2.2 우라늄 옐로우케익

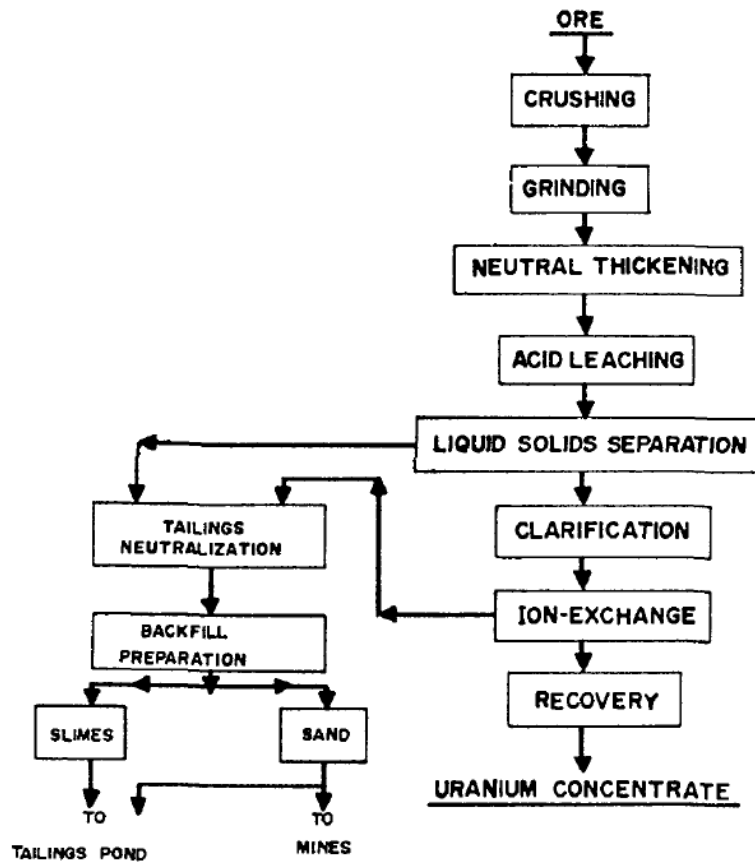


그림 2.3 우라늄 정련 공정 흐름도

표 2.1 건조상태 우라늄 정광의 전형적 조성

성분	조성 (무게 %)
U ₃ O ₈	74.80
SiO ₂	3.40
Cl ⁻	0.27
SO ₄ ²⁻	0.52
P ₂ O ₅	0.11
Fe	0.38
Ca + Mg	6.31
Th	0.03
희토류	0.13

2.1.1. 파쇄

파쇄과정은 원광을 침출에 적합한 크기의 입자로 준비하는 과정으로 조쇄와 분쇄의 과정을 거치게 된다. 장치로는 Gyrotory Crusher와 Jaw Crusher가 상용으로 가장 많이 사용되고 있다. 가격, 설치, 원료주입의 용이성, 그리고 동력비 등에서 Gyrotory Crusher가 Jaw Crusher 보다 약간 유리하며 Cone Crusher는 다른 장치들보다 가장 큰 조쇄비를 나타낸다.

분쇄방법은 크게 나누어 습식분쇄법과 건식분쇄법으로 나눌 수 있다. 분쇄정도 및 방법은 후속 공정과 광물의 특성에 따라서 결정된다. 물이 풍부하지 않은 건조한 지역이나 배소 혹은 산속성과 같은 다음에 오는 공정에서 건조한 원료를 필요로 하는 경우를 제외하고는 분진의 문제가 없고 공정이 간편한 습식분쇄법이 많이 사용되고 있다.

습식분쇄 장치는 보통 Rod Mill, Ball Mill 혹은 Pebble Mill 등을 많이 사용한다. 2차 조쇄 과정에서 나온 입자가 클 경우(보통 3/4"정도일 경우)에는 Rod Mill을 많이 사용하나 미세분쇄(Fine Grinding)를 원할 경우에는 Rod Mill을 사용하지 않는다. 따라서 30Mesh정도 이하의 미세 분쇄를 할 경우에는 보통 Rod Mill과 Ball Mill 혹은 Pebble Mill을 사용하여 Coarse Grinding과 Fine Grinding의 과정을 거치게 된다. 그러나 최근에는 광석 자체를 이용한 Autogenous 혹은 Semiautogenous Grinding이 가장 경제적인 방법으로 세계 각국에서 사용이 되고 있거나 사용 가능성을 검토 중에 있다.

2.1.2. 부화처리

물리적 방법에 의한 선광 농축방법은 침출과정에 들어가는 처리량을 줄여주어 공장의 원광처리 능력을 증가시킬 뿐만 아니라 원광의 품위를 향상시켜 공정의 경제성을 높여주며 또한 원하지 않는 물질을 제거함으로써 다음 처리 단계에서의 문제점을 없애줌과 동시에 경우에 따라서는 부산물의 회수를 가능하게 한다.

그러나 극히 일부의 원광만이 이 방법에 의해서 효율적으로 처리될 수 있으며 가능한 방법들은 다음과 같다.

(1) 선광농축

우라늄광석과 맥석을 선광하는 방법은 외관에 의한 방법과 방사학적 방법이 사용될 수 있으며 최근에는 방사학적 방법이 많이 사용되고 있다.

방사학적 방법은 우라늄광석의 감마선에 의한 선광방법으로 프랑스에서 Mine Car Load나 Skip에서 Geiger Counter로 방사선을 측정하여 선광하는 방법이 처음 시도되었으며 캐나다에서는 이 방법을 사용하여 8"~3/2"크기의 광석을 개별적으로 선광할 수 있게 되었다.

(2) 부유선광

이 방법도 다른 부화방법과 마찬가지로 우라늄이 광물에 어떻게 분포되었는가에 따라 성패가 결정된다. 원광 중에 석회성분이 많을 때 이 방법에 의해서 고석회광과 저석회광으로 분리해서 각각 알칼리와 산으로 침출하는 방법이 사용될 수 있으며, 전통적인 방법으로 침출이 잘 되지 않는 탄질분에 우라늄이 많이 포함되어 있는 경우 이것을 분리해서 배소나 고압침출을 하여 우라늄을 회수할 수 있다.

원광 중에 Sulfide나 Mica를 포함하고 있을 경우 부유선광에 의해서 이들을 쉽게 분리할 수 있으며, 가장 대표적인 경우는 남아프리카의 금광에서 Cyanide로 금을 침출한 후 고체 폐기물에서 이 방법에 의해서 우라늄을 회수한 후 다시 Pyrite를 부유선광해서 황산공장의 원료로 사용하고 있다. 그때의 우라늄 회수율은 원광무게의 6~10%를 부유선광했을 경우 약 40~50%의 우라늄을 회수할 수 있었다고 발표하고 있다.

(3) 자기/자력 선광법

이 방법으로 선광이 가능한 광물로는 Euxenite, Brannerite, Fergusonite, Monazite, Davidite, Autunite 그리고 Carnotite 등이 있다.

그러나 대부분의 경우 미세분쇄기 요청되며 우라늄이 자성이 있는 광물에 선별적으로 존재하지 않기 때문에 적용이 불가능하다. 그러나 건식분쇄공정에 적용 가능한 유일한 부화처리 방법으로 건조한 지역에서 사용될 수 있다.

(4) 중력장 선광

이 방법은 광석이 굵고 단단하며 중력차이로 맥석과 분리 가능한 광물에만 사용 될 수 있으며 이에 적합한 광물로는 Uraninite와 Pitchblende 등이 있다.

2.1.3. 침출

침출공정은 정련공정 중에서 가장 중요한 부분으로 원광의 광물학적 특성, 불순물의 종류 및 함량 등에 따라서 그 원광에 적합한 공정이 선택되어야 한다. 침출은 사용되는 시약에 따라 산침출과 알칼리침출로 분류할 수 있으며, 산침출에는 황산, 염산 그리고 질산이, 알칼리침출에는 Sodium Carbonate-Sodium Bicarbonate 그리고 Ammonium Carbonate 등이 사용될 수 있다. 약 90%의 우라늄정련 공정이 산침출 방법을 사용하고 있으며 약 10%의 공장에서 Sodium Carbonate-Bicarbonate에 의한 알칼리 침출이 사용되고 있다.

침출방법의 선택은 원광의 특성에 따라 결정되나 주로 원광 중에 있는 석회함량에 따라 결정된다. 원광 중에 석회가 많이 함유되어 있는 경우 산의 소모량이 많아지기 때문에 비경제적이다. 따라서 현재 미국에서는 약 6%이상의 CaCO₃를 함유하고 있는 원광에 대해서는

산침출법을 사용하지 않는다.

원광 중에 석회의 양이 적은 경우 산침출이나 알칼리침출이 모두 사용될 수 있으나 대개의 경우 산침출이 더 높은 침출율을 가지며 그 이외에도 다음과 같은 장점들을 가지고 있다.

- 알칼리침출은 미분쇄가 요구되나 산침출에서는 미분쇄가 아니라도 충분하다.
- 묽은 산농도에서도 침출이 가능하다.
- 침출시간이 비교적 짧다.
- 대부분의 경우 알칼리침출에서는 높은 압력, 높은 온도가 요구되나 산침출에서는 보통 상온에서 침출이 가능하다.
- 산침출은 다음에 오는 정제과정에서 이온교환수지법이나 용매추출법이 모두 사용가능하나 알칼리침출의 경우에는 용매추출이 불가능하다.
- 공장 건설비가 적게 든다.

2.1.4. 고-액 분리

우라늄정련 공정에는 공정의 종류에 따라 3~5번의 고-액 분리 과정을 거치게 되며 그 중 가장 중요한 부분이 침출 후의 고-액 분리 과정이다.

고-액 분리 과정은 정련공정에서 차지하는 비중이 대단히 크며 경우에 따라서는 이 부분이 공정의 경제성을 좌우하게 된다. 그러나 근래에는 고성능의 응집제의 개발 및 고-액 분리 장치의 개발로 상당한 진전을 보았으며 현재 많이 쓰이고 있는 장치로는 Thiekener, 로터리 여과기, 벨트 여과기 등이 있다.

2.1.5. 정제 및 농축

산침출은 선택성이 없고 우라늄은 물론 거의 모든 금속과 반응하기 때문에 침출용액에 불순물이 많으며, 알칼리침출의 경우에는 산침출에 비해서 선택성은 좋으나 역시 바나듐이나 몰리브덴 같은 불순물을 함유하고 있다. 따라서 높은 순도의 옐로우케익을 얻기 위해서는 두 방법 모두 정제 및 농축과정이 필요하다.

산 침출용액의 경우에는 아민계열의 추출제를 사용한 용매추출법과 이온교환법이 모두 경제적이고 성공적으로 사용될 수 있으며 알칼리 침출의 경우에는 이온교환법이 성공적으로 사용될 수 있다.

이온교환에 반응과 25°C에서의 평형상수는 표 2.2와 같이 제시되었다.

표 2.2 이온교환 반응 및 평형 상수 (25°C)

이온교환 반응	평형상수
$R_2SO_4 + 2HSO_4^- = 2RHSO_4 + SO_4^{2-}$	$K(HSO_4/SO_4) = 5.10$
$2R_2SO_4 + UO_2O_4 = R_4UO_2(SO_4)_3$	$K(UO_2(SO_4)_3/SO_4) = 7381.80$
$R_2SO_4 + UO_2(SO_4)_2^{2-} = R_2UO_2(SO_4)_2 + SO_4^{2-}$	$K(UO_2(SO_4)_2/SO_4) = 41.41$
$R_2SO_4 + 2NO_3^- = 2RNO_3 + SO_4^{2-}$	$K(NO_3/SO_4) = 72.93$
$R_2SO_4 + 2Cl^- = 2RCl + SO_4^{2-}$	$K(Cl/SO_4) = 5.10$

2.1.6. 침전

옐로우케익의 침전방법은 역추출 방법 및 불순물 함량 등에 따라 결정된다.

알칼리침출의 경우에는 수산화나트륨에 의한 침전이 사용된다. 순도를 높이기 위해서 이온교환법에 의한 정제과정을 거쳐야 하며 바나듐과 같은 물질의 재분리를 위해 또 다른 정제과정을 거쳐야 한다. 바나듐은 Sodium Diuranate에 Sodium Carbonate를 넣고 배소한 후 물에 침출하여 제거한다. 나트륨을 제거하기 위해서는 황산 암모늄용액을 이용하여 제거할 수 있다. 이 경우에 나트륨량이 0.5%이하로 줄어드나 황산기에 의한 오염을 주의해야 한다.

세 번째의 정제방법은 SDU(Sodium Diuranate)를 황산에 녹인 후 암모니아나 Peroxide에 의해 다시 침전시키는 방법이며 대부분의 알칼리 침출 공정에서는 배소에 의한 바나듐 제거와 암모니아나 Peroxide를 이용한 재침전 과정이 필수적이다.

용매추출이나 이온교환법에 의한 정제 후의 침전은 암모니아, 마그네시아(혹은 NaOH), 그리고 Peroxide에 의한 침전이 사용된다.

암모니아에 의한 침전은 미국이나 호주에서 가장 많이 쓰이는 방법으로 조업이 간편하고 높은 순도의 옐로우 케익을 얻을 수 있으나 침전 후 소성이 필요하며 또한 소성이 발생하는 암모니아 기체에 의한 공해문제가 있다. 마그네시아에 의한 MDU로의 침전은 공해문제는 없으나 순도가 낮고 다음 전환과정에서 질산에 용해 시 마그네슘에 의한 질산손실이 초래된다. 따라서 현재는 거의 사용되고 있지 않는 방법이다.

Peroxide를 이용한 침전이 가격은 비싸나 침전방법 중 가장 높은 순도의 우라늄을 얻을 수 있으며, 공해문제가 없고, 특히 역추출용액에 바나듐이나 몰리브덴 혹은 Phosphorus 등이 불순물로 포함되어 있는 경우 우라늄에 대한 선택성이 좋기 때문에 가장 효과적이며 점차로 이 방법을 많이 사용하고 있다.

2.2. 변환

우라늄 정련공정에서 배출된 옐로우케익(U_3O_8)은 아직까지 핵연료로 직접 가공하기에는 부적합한 상태이다. 즉 불순물의 함량이 많고 특히 가압 경수로의 핵연료로 사용하기에는 U^{235} 의 농축도가 맞지 않기 때문이다. 따라서 변환공정에서는 용매추출법에 의한 옐로우케익의 정제와 정제된 옐로우케익으로부터 UO_2 로의 변환(중수로의 경우) 혹은 동위원소 분리를 위한 UF_6 로 변환(가압 경수로의 경우) 된다.

2.2.1. 옐로우케익의 정제

우라늄 정련공정으로부터 생산된 옐로우케익에는 나트륨, 철, 실리카, 마그네슘 등과 같은 무기 불순물들과 우라늄의 붕괴로부터 생성된 라듐, 라돈 등과 같은 방사성 불순물들이 들어 있다. 이들의 제거를 위해서 정제가 요구되는데 그 첫 단계로서 옐로우케익을 강질산 용액에 용해시켜 UNH(Uranyl Nitrate Hexahydrate)용액을 만든다. 두 번째 단계에서는 우라늄과 같이 강질산에 용해된 불순물들을 제거시키기 위해 UNH용액을 추출 유기용매인 TBP(Tri-Butyl Phosphate)와 접촉시켜 우라늄만 TBP에 추출시키고 나머지 불순물들은 수용상에 남게 된다. 세 번째 단계에서는 TBP에 추출된 우라늄은 다시 증류수와 접촉시켜 우라늄의 역추출을 시행하여 정제된 UNH용액을 얻는다. 정제된 UNH용액은 다시 ADU(Ammonium Diuranate)법이나 AUC(Ammonium Uranyl Carbonate)법에 의해 UO_2 분말로 변환된다. 천연우라늄을 핵연료 물질로 사용하는

중수로의 경우는 여기에서 얻어진 UO_2 분말을 직접 핵연료 가공 처리하여 핵연료로 사용하며 3.3% U^{235} 를 핵연료 물질로 사용하는 가압 경수로의 경우에는 U^{235} 의 함량을 높이기 위해서 동위원소 분리공정으로 주입 전에 UF_6 로 변환시킨다.

2.2.2. UF_6 로의 변환

UO_2 분말의 UF_6 로의 변환은 두 단계를 거치게 되는데 그 첫 단계는 수소첨가 불소화 반응에 의한 $UO_2 \rightarrow UF_4$ 의 변환이고 두 번째 단계는 UF_4 의 불소화 반응에 의한 UF_6 로의 변환이다.

(1) 수소 첨가 불소화 반응: 수소첨가 불소화 반응은 식(4. 2)와 같이 일어나며 발열반응이다. 이 반응은 $500^\circ C$ 에서 급격히 일어나며 반응속도가 조금 느리기는 하지만 $300^\circ C$ 에서도 진행된다. 수소첨가 불소화 반응은 2개의 유동층 반응기에 의해 수행되는데 제1반응기에서는 $300^\circ C$ 분위기에서 UO_2 가 부분적으로 UF_4 로 되며 계속해서 이 UO_2 가 제2반응기로 주입되어 95%이상 UF_4 로 반응이 일어난다. 제2반응기의 온도는 $500^\circ C$ 이다. 유동물질들의 점결성을 방지하기 위해서 유동층 반응기 내부에는 수직방향으로 교반기가 부착되어 있으며 느린 속도로 교반시킨다.

(2) 불소화 반응: UF_4 는 분사탑 반응기에서 불소와의 반응에 의해 UF_6 로 된다. 고체인 UF_4 입자와 과잉의 불소기체를 모델로 제작된 분사탑 반응기 상부로 주입하고 반응기 내부의 온도는 $1600^\circ C$ 를 유지하면서 탑기벽의 온도를 $500^\circ C$ 까지 냉각시킨다. 이때 UF_4 의 반응은 순간적으로 일어나며 미반응의 UF_4 와 UO_2 분말은 탑 하부에서 회수되어 수소첨가 불소화 반응기로 재주입된다. UF_6 와 더불어 산소, 질소, 불소로 구성된 혼합기체는 $150^\circ C$ 까지 냉각을 시킨 후 비말동반된 고체입자를 제거하기 위해 여과시킨다. 여과된 혼합기체를 $-10^\circ C$ 까지 냉각시키면 UF_6 는 고체로 변하고 나머지 기체들은 다시 불소화 반응기로 순환된다. 때에 따라서는 비휘발성 UF_5 가 생성되기도 하는데 이것은 수거하여 불소화 반응기로 주입한다.

2.3. 재변환

경수로의 핵연료로 사용되는 UO_2 분말을 저농축 UF_6 로부터 제조하는 과정을 재변환(reconversion)이라고 한다. 그러나 이는 우리나라나 일본에서만 사용되는 용어로서 미국, 유럽 등에서는 가공의 일부로 취급하여 가공중의 화학처리공정으로 이해된다.

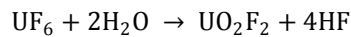
지금까지 연구개발 되어 산업에 이용되고 있는 공정은 습식공정과 건식공정으로 크게 나눌 수 있다. 습식공정은 UF_6 로부터 UO_2 를 제조하는데 액체상의 물이 우라늄과 접촉하는 것이며, 기체인 수증기만이 우라늄과 접촉되면 이를 건식이라 한다.

습식법에서도 용액으로부터의 침전 결정화가, 건식법에서는 가스로부터의 결정화가 주요 공정이며, 건식법에서는 아직까지 그 반응 메커니즘이 다른 기체로부터의 결정화와 같이 잘 알려지지 않고 있다. 따라서 습식법과 건식법은 제어방식, 분말특성의 제어, 장치의 특성 등은 매우 상이하며 또 재변환에는 약 3.3% 농축된 UF_6 를 사용하기 때문에 반드시 책임계 제어를 하여야 하기 때문에 건식법이 더 용이하다.

AUC법은 UF_6 , 탄산가스, 암모니아가스, 물 등을 반응시켜 UO_2 를 제조하기 위한 중간물질로서 AUC를 제조하고 이를 배소·환원하여 UO_2 로 만드는 방법으로서, 1960년대 독일에서 연구개발 되기 시작하여 1970년대 상업화된 비교적 최근에 개발된 것이다. ADU법이란 중간물질로서

ADU를 만드는 방법으로서 최초로 상용화되어 잘 알려진 기술로서 이에 관한 연구발표 및 설계자료도 많다.

건식법에 대표적인 것은 영국의 BNFL에서 개발, 사용하는 IDR(Integrated Dry Route)법, 미국의 GE사가 개발한 불꽃반응을 이용하는 GECO법, 또 유동층반응기 내에서 UF₆를 반응시키는 유동층법 등이 있다. 이들의 공통적인 기술은 가스상의 UF₆와 수증기를 반응시켜 다음과 같이 UO₂F₂을 만드는 반응이다.



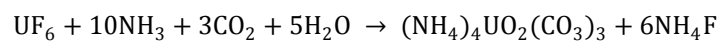
이들 습식, 건식법의 대표적인 5가지 공정에 대하여 간단하게 설명하면 다음과 같다.

2.3.1. AUC 공정

AUC 재변환공정은 기화, 침전, 여과, 배소, 환원, 안정화의 5가지 단계로 되어있다.

(1) 기화: 상온에서 UF₆는 고체상으로 되어 있기 때문에 가열·기화시켜 다음의 침전공정으로 공급하기 위한 공정이다. 재변환공정에서는 UF₆ 실린더를 가압용기 안에 넣고 수증기를 이용하여 가열 기화시킨다.

(2) 침전: 기화기에서 기화된 UF₆, 탄산가스, 암모니아 및 물을 작용시켜 다음 반응에 의하여 AUC를 제조한다.



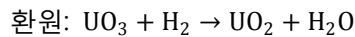
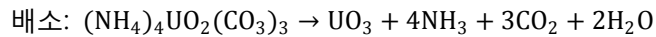
여기서 생성된 AUC입자의 평균크기는 약 30 μm 로서 비교적 크며 입자 하나하나가 단결정을 이룬다.

침전조는 핵임계 제어를 위하여 평판형태로 되어 있으며 이 경우 교반기 등을 넣어 혼합하는 것이 불가능하기 때문에, 침전 조내 균일한 혼합을 위하여 외부 순환형태의 모양을 가지고 있다. 침전과정에서 제어하여야 하는 가장 중요한 조업 변수는 CO₃²⁻/UO₂²⁺의 몰비, 모액의 pH값 및 슬러리 밀도 등으로서, CO₃²⁻/UO₂²⁺의 비가 7이하가 되는 경우는 AUC 침전 시 일부가 ADU의 성분을 나타내게 된다. 이는 UO₂²⁺이온이 CO₃²⁻과 착이온을 이루어 UO₂(CO₃)₃⁴⁻가 되며 이것이 NH₄⁺과 반응하여 AUC가 될 때 처음 착이온이 되는 과정에 영향을 주기 때문이다. 적당한 pH값은 8~9이며 이는 AUC입자의 형태에 매우 중요한 인자가 된다. AUC입자는 pH값에 따라서 직경과 길이의 비가 매우 크고 긴 입자가 되기도 하기 때문이다. 슬러리 밀도는 클수록 좋을 것으로 생각되나 너무 큰 경우 펌프 이송의 어려움 등 때문에 약 200g-U/l정도가 제일 적합하다.

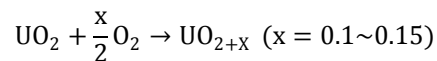
(3) 여과: 앞의 침전공전에서 AUC의 슬러리가 생성되며, 이것으로 AUC 입자와 모액의 분리가 필요하게 된다. AUC입자가 비교적 크고 균일하기 때문에 여과가 매우 용이하며 거의 대부분의 모액을 제거할 수 있게 된다. 또 모액과 같이 남아 있는 불소의 양을 줄이기 위하여 AUC 제조 과정에서 생성된 탄산암모늄[(NH₄)₂CO₃]용액으로 세척하고, 그 후 메탄올[CH₃OH]로 세척하여 건조를 용이하게 하며, AUC 내부의 불소를 더 제거하게 된다. 앞에서 설명한 바와 같이

AUC입자는 크고 단결정을 되어있어 세척공정에서 불소가 매우 효과적으로 제거되어 여과공정 후 불소의 함량은 500ppm까지 감소된다.

(4) 배소·환원: AUC입자를 UO_2 입자로 전환시키기 위한 공정으로서 AUC입자는 다음과 같은 연속 반응으로 배소·환원되어 UO_2 입자가 된다.



(5) 안정화: UO_2 는 공기 중에서 매우 불안정하여 공기중의 산소와 쉽게 반응하여 적열되며, 결과적으로 U_3O_8 까지 산화된다. 이렇게 되면 핵연료로서 사용할 수 없기 때문에 가공까지의 취급의 용이성을 위하여 UO_2 분말의 안정화가 필요하다. 이 안정화는 UO_2 입자의 표면을 공기 중에서 산화시켜 U_4O_9 또는 U_3O_8 의 표피를 만드는 작업으로서 다음과 같은 반응식으로서 나타낸다.

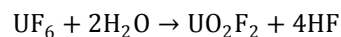


안정화 역시 배소·환원공정과 같은 유동화반응기를 사용한다.

2.3.2. ADU 공정

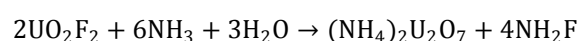
재변환 공정에서 ADU공정은 가장 많이 사용되는 공정으로서 그 공정의 구성은 기화, 가수분해, 침전, 여과, 배소·환원, 안정화와 같은 6단계로 구성되어 있으며 여기에서 기화 여과, 안정화 단계는 AUC공정과 거의 유사하며 단지 가수분해, 침전, 배소·환원 단계만이 차이가 난다.

(1) 가수분해: AUC 변환공정은 기화공정에서 기화된 UF_6 를 직접 침전조로 공급하여 AUC로 침전시키지만 ADU공정에서는 이것이 어렵기 때문에 UF_6 를 물과 반응시켜 UO_2F_2 용액을 만드는 공정이 하나 더 추가된다.

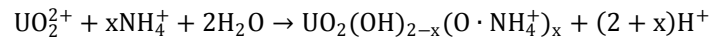


UF_6 는 물과 반응성이 매우 크기 때문에 이 반응에는 문제가 없으나 UO_2F_2 용액의 민감한 핵임계성 및 부식성 때문에 반응기 모양은 column형태를 이루어야 하며, 생성된 HF용액에 내부식성인 고가의 재질이 사용되어야 한다. 또 UF_6 를 가수분해시키기 위하여 노즐을 사용하는데 UF_6 와 물과의 접촉면적과 UO_2F_2 에 의한 노즐의 막힘 현상 등을 고려해야 하기 때문에 그 제어가 용이하지 않다.

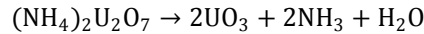
(2) 침전: 위에서 가수분해되어 생성된 UO_2F_2 용액과 암모니아가스를 작용시켜 아래 반응식에 의하여 ADU를 만든다.



그러나 이는 쓰기 편하게 한 것이고 실제의 정확한 메커니즘은 다음과 같다.



(3) 배소·환원: 이 경우에도 AUC공정과 비슷하게 먼저 다음 반응식에 의하여 ADU가 분해되어 UO_3 가 되고 다시 환원되어 UO_2 가 된다.



이와 같이 분해될 때 ADU가 약간 단단한 UO_3 가 되므로 ADU의 슬러리를 교반하거나 움직이면서 반응을 일으켜야 하며, 장치로서는 진동식 다단반응기, 로터리 킬른, 교반식 유동층반응기 등이 제안 개발되었으나 일반적으로 로터리 킬른이 가장 많이 사용되고 있다.

2.3.3. GECO공정

미국의 General Electric사에서 개발된 것으로서, GE사에서는 오래 전부터 ADU공정을 사용하여 왔으나 막대한 액체 폐기물을 해결하기 위한 대비책으로서 직접 UO_2 를 제조하기 위하여 개발한 방법이다. 이 공정은 1967년에 그 생산가능성이 입증되어 1975년부터 이 방법을 이용하여 UO_2 를 생산하여 그 규모도 점점 커지고 있다.

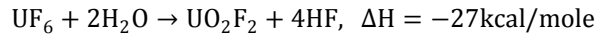
(1) 직접 불꽃 반응: 기화장치에서 기화된 UF_6 가스(우라늄 농축도 0.4~7%)와 건조 공기를 500mmHg의 압력하에서 불꽃 반응기의 윗부분에 형성된 수소/공기 불꽃 속으로 주입시킨다. 이렇게 되면 UF_2 와 수소/공기 반응생성물인 수증기 또는 과잉 수소 등과 복잡한 반응식을 거쳐 U_3O_8 , UO_2 , UO_2F_2 혼합 분말이 된다. 이러한 불꽃 반응기는 몇 개의 노즐 시스템으로 되어 있으며 위에서 말한 가스들을 위해서 밑 방향으로 분출시키며 반응시킨다. 이 결과 생성된 혼합 분말은 이 반응기의 밑 부분에 모이게 된다. 이때 반응기의 압력을 500Hg로 대기압 이하로 유지시키는 것은 UF_6 의 누출에 대한 위험을 방지하기 위한 것이다.

이는 공정이 간단하고, 반응조건의 조절로 UO_2 분말의 특성을 쉽게 조절할 수 있다. 그러나 연소기의 제도가 무척 어려우며, 높은 온도에서 조연할 수 있고, 수증기와 혼합된 HF가스 등과 같은 부식성이 매우 심한 분위기 중에서도 기체·고체를 분리할 수 있는 여과장치를 선택하는 것이 중요하다.

(2) 환원: 위 불꽃 반응기에서 생성된 혼합 분말은 ADU공정에서 사용된 것과 비슷한 로터리 킬른으로 공급되어 수증기와 수소의 분위기에서 환원되고 불소를 제거한다.

2.3.4. IDR 공정

이 공정은 반응기로서 오직 하나의 회전로를 사용하기 때문에 회전로법이라고도 하며 프랑스의 CEA에서도 개발되었다. 이 회전로법에 의하여 UF_6 로부터 UO_2 로 변환되는 과정은 UF_6 가 수증기에 의하여 가수분해되는 반응과 이로부터 생성된 UO_2F_6 가 수소 및 수증기와 환원성 열가수분해되는 반응의 두 단계로 이루어진다. UF_6 의 열가수분해 반응식은 다음과 같다.

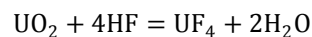


위 반응의 고정된 수직반응용기에 UF_6 가스와 수증기($200\sim 400^\circ\text{C}$)가 주입되어 반응 후 UO_2F_2 가 생성되는 것으로 반응물의 희석제로 질소가스가 사용된다. 이 UF_6 의 열가수분해 반응은 발열반응이기 때문에 UF_6 와 수증기의 반응시 온도는 더욱 상승하여 약 $800\sim 900^\circ\text{C}$ 에 달하게 되며 생성된 UO_2F_2 는 수직반응기 바닥에 모이게 되고 즉시 회전로 속으로 주입되게 된다. 이 회전로내에서는 다음 반응식과 같은 환원성 열가수분해에 의하여 UO_2 가 생성된다.

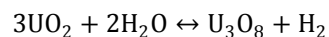


이 공정은 위에서 설명한 것과 같이 반응기는 회전로와 수직반응 부분으로 된 하나의 반응기만 사용되며 회전로 끝 부분에서 수소와 수증기가 수직반응기 부분에서 질소와 UF_6 의 혼합물이 공급되게 된다.

이렇듯 하나의 반응기내에서 UF_6 에서 UO_2 로 직접 전환하게 되고 사용 시약도 수증기, 수소, 질소 등 저렴한 것만 사용하기 때문에 습식법(즉 AUC 및 ADU법)에서 암모니아 또는 탄산가스를 사용하고 침전, 여과, 배소·환원 등 독립된 세 개의 연속공정보다 공정 면에서는 확실히 간단하다. 그러나 반응조건의 제어는 그렇게 간단하지 않다. 위에서 설명한 것과 같이 이 공정에서 주 반응은 UF_6 에서 UO_2F_2 까지의 열가수분해와 UO_2 까지의 환원성 열가수분해이다. 이 환원성 열가수분해에서 수소가 UO_2F_2 와 반응하여 UO_2 와 HF 가 생성되는 조건에서 HF 의 존재는 큰 어려움을 발생시킨다. 이 HF 는 다음과 같이 UO_2 와 반응하여 UF_4 를 생성한다.



그런데 이 UF_4 는 후에 소결이나 핵연료로서 큰 문제를 일으키기 때문에 이의 생성은 바람직하지 못하며 이의 생성을 억제하게 위하여 회전로 내부의 분위기를, 즉 수소, 수증기의 농도의 비를 위 반응의 평형이 완전히 왼쪽으로 이동되도록 하여야 한다. 그러나 이를 위하여 수증기의 분위기로 하면 다음과 같이 UO_2 의 산화반응이 일어난다.



다시 말하면 UO_2 , U_3O_8 , UO_2F_2 , H_2O , H_2 , 온도, 압력 등 여러 가지 조건을 가장 적절하게 조절하여야 하지만, 이렇게 조업변수가 많을수록 제어는 자연 어렵게 마련이다. 또 이렇듯 건식법에서는 이 어려운 제어에 실패하여, 규격에 맞지 않는 즉 UF_4 가 혼합된 UO_2 분말이 제조되면 이의 처리가 무척이나 어렵게 된다.