

韓半島 沃川帶 炭質泥岩層中の 低品位 우라늄鑛의 賦存狀態 및 우라늄, 바나듐, 몰리브데늄 回收工程開發研究(Ⅱ) - 塩焙焼工程開發 -

최청송 · 박진호* · 소철섭**

서강대학교 화학공학과

*한국에너지연구소

**고려대학교 지질학과

(1985년 7월 23일 접수, 1985년 9월 28일 채택)

Uranium Occurrences, and Process Development for Recovering Uranium, Vanadium and Molybdenum from Uranium Ore in Coaly Meta-Pelites in Ogcheon Terrain, Korea(Ⅱ) - Development of Salt-Roasting Process -

Cheong-Song Choi, Jin-Ho Park* and Chil-Sup So**

Department of Chemical Engineering, Sogang University, Seoul 121, Korea

**Korea Advanced Energy Research Institute, Daejeon, Korea*

***Department of Geology, Korea University, Seoul 132, Korea*

(Received 23 July 1985; accepted 28 September 1985)

요 약

한국산 저품위 우라늄광의 광물학적 연구는 제 1 보에서 수행하였고 이를 근간으로 새로운 정련 공정을 개발하였다.

유동층 염-배스로에서 10%의 용융염이 결합액으로 작용하여 미세입자($d_p < 0.097 \text{ cm}$)들이 집괴-입상화하여 그 크기를 성장시킴으로서 고체입자들의 평균 체류 시간을 30분까지 연장시킬 수 있었다. 이로 인하여 우라늄 광물내의 탄질물 제거율이 약 95% 이고 동시에 우라늄광의 낮은 발열량(약 1,900 Kcal/Kg)을 최대로 활용할 수 있어 자체 발열량으로 침출 과정에서 유가물질(U, V, Mo)을 분리하기 위한 최적 온도인 850°C로 유지시킬 수 있었다.

염-배소 공정은 재래 공정에 비하여 침출 및 고-액 분리 효과가 우수할 뿐만 아니라 우라늄과 함께 부산물로 고가의 바나듐과 몰리브데늄을 동시에 분리 회수할 수 있는 효율적인 정련 공정이다.

Abstract - A new ore processing is developed based on the mineralogical study of Korean low-grade uranium ore discussed in part I.

The mean residence time of solid particles in a fluidized bed salt-roaster could be increased about 30

minutes as a result of granule formation by agglomeration and growth of fines ($d_p < 0.097 \text{ cm}$) with molten salt of 10% as binding liquid. In this case the carbon removal efficiency from uranium ore was about 95% and then the temperature of the roaster could be sustained at 850°C , which is optimum to separate valuable materials such as uranium, vanadium, and molybdenum from the roasted ore, with low grade uranium bearing graphitic coal ore. The heating value was found about 1,900 Kcal/Kg of ore.

When compared with conventional processes, the new fluidized salt roasting process is proven as one of the most efficient ore processing technique in aspects of improved leaching and solid-liquid separation efficiency as well as simultaneous recovery of uranium with valuable by-products such as vanadium and molybdenum in low-grade ores.

1. 서 론

한반도 옥천변성대에 넓게 분포하는 옥천층군 중 괴산지역에서 진산지역일대에 걸쳐 분포하는 저품위 함우라늄 탄질변성암을 대상으로 우라늄의 산출상태와 광물학적 연구결과를 본 연구의 제 1보[1]에 발표하였다. 이같은 결과는 우라늄광의 탐광·개발 및 성인규명에 관계되는 기초자료를 제공하고 이를 토대로 우라늄외에 바나듐, 몰리브데늄 등의 유용한 부산물을 회수하는 효율적이고 경제적인 우라늄 정련 공정개발이 본 연구의 목적이다.

우리나라에 부존된 우라늄 광상(mineral deposit)은 지하수에 용해된 6개의 우라늄이 가용성 착이온의 상태로 이동하면서 지하수의 pH에 규제를 받아 환원환경을 제공하는 탄질모암층중에 4가 상태로 laumontite와 철산화물 또는 탄질물에 흡착침전된 것이다[1].

일반적으로 탄질물과 회합된 우라늄 광물들은 그 특성의 복잡성[2]으로 인하여 일정한 운전조건하에서 유가물질의 효율적인 분리조작은 하기가 어려우므로 침출이전에 탄질물을 완전히 제거하는 것이 무엇보다 중요하다.

저품위 한국산 우라늄광의 광물학적 특성[1]에 의하여 물리적으로는 우라늄 품위향상의 가능성이

매우 희박하다[3]. 따라서 본 연구에서는 우라늄광 내의 유기탄소가 연소시에 발생하는 자체 발열량만으로 염(NaCl)과 고온에서 반응시킨다. 이때에 탄질분이 제거되어 유가물질의 품위가 향상되며, 이들을 Na-염으로 전환시켜 침전효율을 최대화 하며, 동시에 고-액 분리효과를 증진시킬 수 있다[4].

2. 시 료

충청북도 괴산군 청천면 덕평리 보성광산에서 채취한[1] 우라늄광을 조쇄(crushing)한후 roll mill로 24 mesh 이하로 분쇄사용하였으며 이의 특성을 Table 1, 2, 3에 나타내었다.

3. 실험장치 및 방법

우라늄광으로 부터 우라늄 및 부산물의 분리회수를 위한 염-배소공정 운전조건은 최[4]가 확립한 최적조건(배소온도 850°C , 염함량 10%, 배소시간

Table 2. Physical properties of the ore.

sintering range	1,000-1,100°C	Heating Microscope (Leitz, Germany)
softening temp.	1,100-1,150°C	
hemisphere temp.	1,300°C	
heating value	1,800-2,000 Kcal/kg	PARR 1241 Automatic Adiabatic Calorimeter
ignition temp.	710°C	Automatic Derivative Differential Thermo- balance (TRDA3-H, Chyo Balance Co.)
ignition loss	24.12%	
isoelectric point	pH 6	

Table 1. Differential analysis.

mesh	wt. %
24 / 50	32.10
50 / 100	31.51
100 / 140	9.02
140 / 170	3.44
- 170	29.93

Table 3. Chemical analysis.

component	wt %
U ₃ O ₈	0.038
V ₂ O ₅	0.450
MoO ₃	0.072
SiO ₂	47.200
Al ₂ O ₃	9.140
FeO	3.620
CaO	5.020
BaO	1.270
S	2.020
organic carbon	24.000

30분)에 준하였다.

유동층 염-배소로는 스테인레스강 316으로 제작하였으며, 초기점화를 위한 가열장치, 배소물 분리를 위한 싸이클론, HCl과 같은 배출가스 흡수를 위한 흡수탑 그리고 각종 유량 및 온도 조절계로 구성되어 있다(Fig. 1 참조). 가스분산판은 이의 위치를 임의로 조절할 수 있도록 하여 고체시료의 주입 위치 변경에 따른 염-배소로의 성능에 미치는 영향을 고찰할 수 있게 하였다.

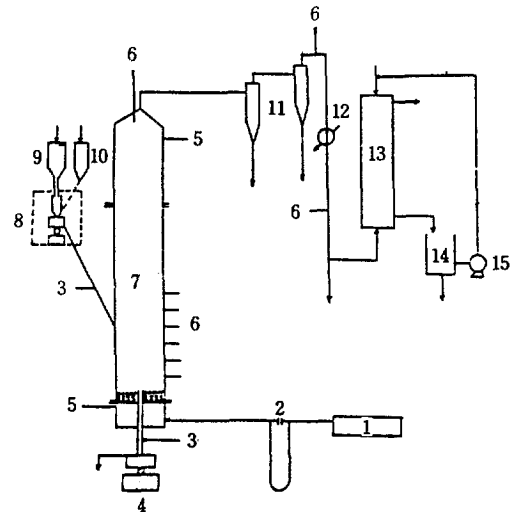
유동배소로 운전은 초기에 회분(ash)을 aspect ratio가 약 1.5가 되도록 주입한 다음 가열장치에 의하여 회분식 조작으로 유동층의 온도가 우라늄광의 착화온도(710°C)보다 높은 750°C까지 상승시킨 후 혼합시료(우라늄광, NaCl)를 주입하면서 정상상태의 연속운전으로 전환시켰다. 연속조업시에 유동층의 aspect ratio가 2보다 크면 유동층의 내부순환(internal circulation) [5] 현상이 일어나 염 함량이 많거나 국부적으로 비 유동성(defluidization) [6]이 야기되면 유동층의 유동상태가 매우 불안정하여 지속적인 운전이 불가능하게 된다.

4. 결과 및 고찰

4-1. 염-배소(salt roasting)의 화학반응

본 연구에서는 탄질물이 없을 시에 반응의 선택성이 좋고 [7] 물성치(m. p. 801°C)가 적합한 NaCl을 선택 사용하였다.

Carnotite (K₂O·2UO₂·V₂O₅·3H₂O)와 같이 수화된

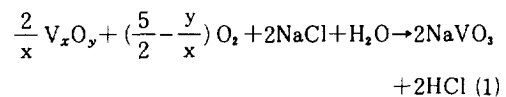


1. Compressor
2. Flow meter
3. Secondary air
4. Vibration discharger
5. Pressure tap
6. Thermocouple
7. Roaster
8. Vibration feeder
9. Hopper (feed)
10. Hopper (inert)
11. Cyclone
12. Condenser
13. Gas scrubber
14. Storage tank
15. Circulating pump

Fig. 1. Flow sheet: Fluidized salt roaster operation.

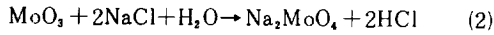
Vanadate 광물은 염-배소시에 염(NaCl)과 광물내의 바나듐 및 우라늄과 반응하여 알카리 용액에 용해성이 좋은 sodium uranyl vanadate가 형성된다. 이는 가역반응에 의하여 NaVO₃와 불용성의 우라늄 복합체(insoluble uranium complex)로 된다[7]. 따라서 이를 방지하기 위하여 배소물을 급냉하여야 하나 우리나라에서 부존·확인된 우라늄광물[1]인 meta-uranocircite (BaO·2UO₃·P₂O₅·8H₂O), tobernite (CuO·2UO₃·P₂O₅·8H₂O) 및 autonite (CaO·2UO₃·P₂O₅·8H₂O)와 같은 수화된 phosphate 광물은 배소물의 열처리 문제는 야기되지 않았다.

우라늄 광물내의 바나듐에 관한 광물학적 특성은 아직 정확히 규명되지는 않았지만 일반적으로 낮은 산화상태로 알려져 있다. 이는 산소 존재하에서 고온 염-배소 반응에 의하여



와 같이 된다.

우라늄광내의 우라늄의 산화상태는 주로 4가 상태 [1]로 존재하며 이는 배소 분위기에서 공기중의 산소와 계속 접촉하여 상당량의 우라늄은 6가로 산화되어 sodium uranate로 전환될 것으로 생각된다. 그리고 몰리브데늄은 배소시 산화되어 염과 반응하여



와 같이 된다. 이와 같은 반응들의 가능성은 다음과 같은 실험결과가 이를 뒷받침한다. 즉 염-배소 물을 실온에서 (25°C) 30분간 물로 침출하면 바나듐, 몰리브데늄이 공히 50% 이상 침출되는 것으로 보아 위 같은 반응을 예견할 수 있다. 그리고 배소 온도 900°C 이상에서 유가물질의 침전효율이 급격히 감소하는 이유는 광물내의 Ca 혹은 silicate와 반응하거나 부분적인 소결에 의하여 용해성이 낮은 물질로 변환되기 때문인 것으로 추측된다.

4-2. 최소유동화 속도 및 TDH

사용한 원광입자에 대한 최소유동화 속도는 실험 결과로 부터

$$U_{mf} = 1.667 \times 10^{-4} (d_p)^{1.46} \frac{(\rho_s - \rho_g)g}{\mu} \quad (3)$$

와 같은 관계를 얻었다. 그리고 Fig. 2에 나타낸 바와 같이 TDH (transport disengaging height)는 유동배소로 내경 (6.7 cm)의 약 15배에 상당하므로 본 연구에서는 이 보다 약간 높은 135 cm를 배소로의 높이로 하였다.

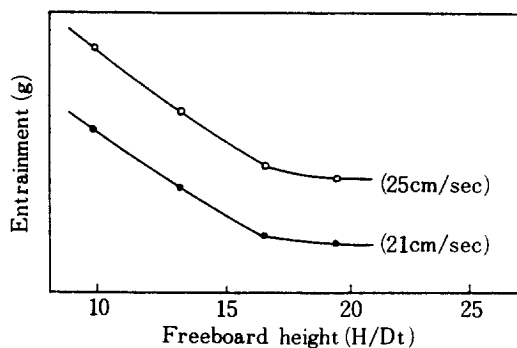


Fig. 2. Effect of freeboard on entrainment.

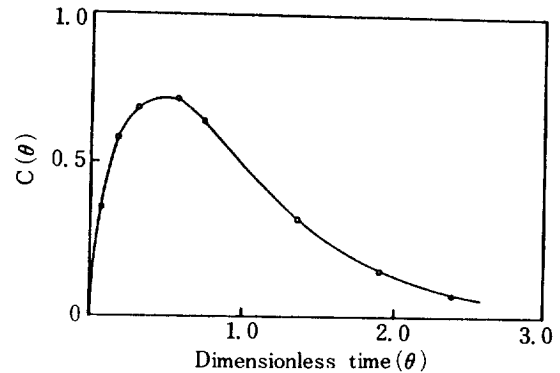


Fig. 3. Comparison of theoretical C-curve with experimental data.

4-3. 유동배소로 동특성

설계운전에 관한 기본정보를 얻기 위한 동특성 연구에서는 균일입자 (25/35 mesh)를 사용하여 충격 응답법으로 해석하였다. 충격응답곡선을 정규화 (normalization)한 곡선을 Fig. 3에 나타내었다. 이의 정량적 해석은 박 [5] 등이 제시한 모델을 직접응용할 수 있었다. 즉

$$C_s(\theta) = \frac{\alpha^2(1-2f_1)}{[\alpha - f_1(1+2\alpha)]^2} \exp\left(-\frac{\theta}{1-2f_1}\right) + (1+B\theta) \quad (4)$$

응답곡선으로 부터 계산된 제 1 연소영역의 부피분율 (f_1)과 제 1 연소영역에서 제 2 연소영역으로 이동되는 고체입자 유량분율 (α)은 각각 0.115와 0.763이다. 이같은 결과는 연소과정의 입자들이 층 상부에서 연소영역을 형성함을 의미하므로 회분배출관은 하부에 위치하는 것이 바람직하다는 것을 의미한다. 반면에 원광시로 주입위치는 층의 중앙에 있는 것이 가장 양호하였으며 이는 실험적으로 충분히 검토된 결과이다.

4-4. 미세입자의 집괴에 의한 입상화 (granule formation by the agglomeration of fines)

유동배소로의 최적조업온도 [4]인 850°C에서의 용융염의 표면장력은 다음 식에 의하여 계산이 가능하다 [8].

$$\sigma (V_o/N_A)^{2/3} / k T_o = \bar{\sigma} \quad (5)$$

(5)식으로 계산된 σ 값은 172.3 dyne/cm이다. 이

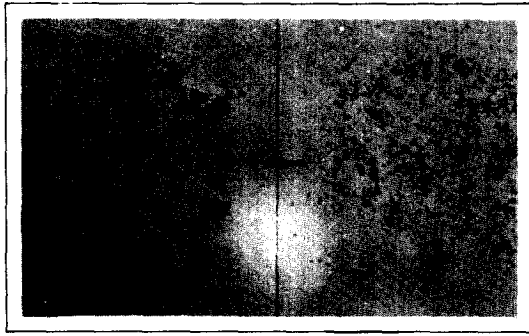


Fig. 4. Granule size distribution by agglomeration.

값으로 부터 유동배소로내의 특정한 입자군의 집괴-입상화되는 범위를 Capes와 Dankwert [9]의 경험식으로 부터 추론할 수 있다. 즉 입상공간도 (granule voids)에 결합액이 포화상태를 이룰때 입자크기와 표면장력의 관계가 $4,600 \text{ dyne/cm}^2$ 이상이면 집괴-입상화 될 수 있다고 보고하였다. 이의 관계로 부터 용융된 소금이 입상공간도를 포화시켰다는 가정하에 약 0.37 mm 이하의 입자군들은 집괴-입상화할 수 있을 것으로 예견되나 유동배소로에 주입되는 원광량의 10%가 염의 함량이므로 집괴-입상화될 수 있는 입자크기는 0.37 mm 보다 작을 것으로 생각되며 이같은 결과는 "4-7 미세입자 유출"에서 정량적인 입자크기를 보여주게 된다. 위에서 기술한 바와 같이 미세입자들의 집괴입상화한 현상의 한 예를 Fig. 4에 나타내었다. 여기에서 보는 바와 같이 입상화된 것은 구형도가 크며, 0.12 mm 입자들이 $3 \sim 6 \text{ mm}$ 까지 성장된 모양을 보여 주고 있다. 미세입자들이 이같이 성장하므로써 유동배소로내에서 체류시간이 연장되어 전환율을 상승시키는 매우 중요한 요인이 된다.

4-5. 비 유동성 한계(defluidization limit)

반응물로 주입되는 염이 용융되어 원광표면에 융착되면 고체입자들은 높은 점착성(stickiness)을 갖게 되므로 미세입자들의 집괴능력이 갑자기 증가되며 이를 제어하지 않으면 Fig. 5에서 보는 바와 같이 유동층 전체가 폐색되므로 운전이 불가능하게 된다. 따라서 집괴현상이 일어나는 유동층 반응기에서는 비 유동성 한계[6]를 예측할 수 있어야 하며, 이같은 한계는 고체입자의 크기분포, 조성, 유

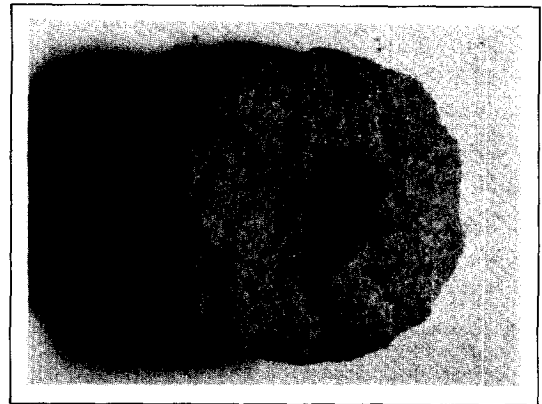


Fig. 5. Choking-up phenomena after the rapid growth of fines(bottom view).

동화가스 선속도, 온도, 압력 그리고 유동층의 기하학적 구조등에 의하여 결정된다.

4-5-1. 유동층 높이의 영향

Aspect ratio가 약 1.3일때 유동화 한계속도는 약 30 cm/sec (850°C 기준)였다. 이는 유동층내의 가장 큰 입자의 최소유동화 속도의 4 배에 상당하는 유속이다. 이같은 유속에서 aspect ratio 2 이상에서 운전하면 1 시간 이내에 비 유동성 한계에 도달하게 되어 연속운전이 불가능하게 된다. 이는 앞에서 설명한 바와 같다.

4-5-2. 유동화 개스속도 영향

주어진 운전조건에서 먼저 유동화 한계속도를 결정하여야 한다. 만약 유동화 개스유속이 한계유속보다 낮으면 Fig. 5에서 보는 바와 같이 유동층 전체가 한 덩어리가 되어 조업이 중단된다. 본 연구 범위내에서 유동배소로의 안정한 유동상태를 유지하기 위해서는 유동화 한계속도의 3~4 배의 유동화 개스유속이 요구된다. 이같은 높은 유속이 필요한 이유는 다음과 같다. 즉 다입자를 유동시킬시에 미세입자들이 분급[10]되어 유동층 계면에 미세입자들의 농도가 증가하게 된다. 그리고 실온에 있는 염이 850°C 의 유동배소로에 주입되면 열충격으로 염의 일부는 작은 파편으로 됨과 동시에 분급되어 유동층 계면부근에서 용융되어 결합액의 기능을 강화시키게 된다. 따라서 미세입자들의 분급효과는 층 계면에서 집괴-입상화 되는 확률을 높이는 결과가 된다. 이러한 현상은 다음과 같은 실험결과에서 입증된다.

Table 4. Characteristics of particle size distribution after salt roasting.

Air velocity at 20°C (cm/sec)	24.938	23.892	21.450
Statistical mean size (d_{mean} , mm)	0.156	0.179	0.219
Median size (d_m , mm)	0.1275	0.1452	0.1720
Predominant size (d_{pr} , mm)	0.1037	0.1104	0.1077
Uniformity factor (γ)	1.8171	1.7513	1.5169
Coefficient Variation (C.V.)	58.547	59.783	64.815

안정한 범위의 유동화 개스유속보다 낮은 범위에서 조업할 시에 유동배소로의 압력이 하강하는 경향으로 감지된다. 이는 곧 유동배소로가 비 유동성 경향을 띄기 시작하는 것을 의미한다. 이때 길고 가느다란 철사줄(스테인레스강)로 유동층 계면으로 조심스러이 하강시키면 손끝에 닿는 느낌은 얇은 얼음판을 깨고 물속으로 들어가는 것 같다. 즉 유동층 계면에서 미세입자들이 분급에 의하여 이들의 농도가 증가되어 집괴-입상화 속도가 증가된다고 설명할 수가 있으며 이의 성장속도는 유동화 개스 유속에 의하여 조절 가능하였다.

4-6. 입자마멸 (particle attrition)

유동배소로내에서 집괴-입상화 되어 일정크기로 성장된 입자들은 염-배소 반응이 진행되는 과정에서 결합해인 미반응 용융염이 증발손실 [11] 되면서 결합력이 약화되어 층내에서 원래 입자크기로 마멸되면서 유출 (elutriation) 된다. 유출된 입자들은 싸이클론에서 마멸되어 배소물 미세입자들의 무게 분율이 증가하게 된다. 이로 인한 고체입자들은 다음식으로 표현되는 Rosin-Rammler 분포를 나타내었다.

$$P = 100 \exp[-(d_p/d_{pr,m})^\gamma] \quad (6)$$

$$C \cdot V = 100 (d_{16} - d_{84}) / 2d_{50} \quad (7)$$

$$d_{pr} = d_{pr,m} (\gamma - 1/\gamma)^{1/\gamma} \quad (8)$$

이들의 결과를 요약하면 Table 4와 같다. 여기에서 보는 바와 같이 유동화 개스의 유속에 따라 원광시료의 입도분포 특성이 어떻게 변화되는가를 쉽게 알 수 있다. 이와 같은 결과는 우라늄광의 흠밀도 (flaw density)에 따라 다르게 될 것이므로 광산지역에 따라서는 차이가 있을 것으로 생각되며 이는 유가물질을 분리하는 침출공정에 중요한 정보를

를 제공한다.

4-7. 미세입자의 유출 (elutriation of fines)

연속으로 조작되는 유동층 반응기에서 주어진 크기 입자의 평균체류시간과 유출속도상수는 다음과 같이 정의된다.

$$\bar{t}(\text{dpi}) = \frac{1}{M_1/W + E(\text{dpi})} \quad (9)$$

$$E(\text{dpi}) = [M_o(\text{dpi})/M_1(\text{dpi}) - 1]M_1/W \quad (10)$$

본 연구에서는 같은 조건(온도 850°C, 유동화 개

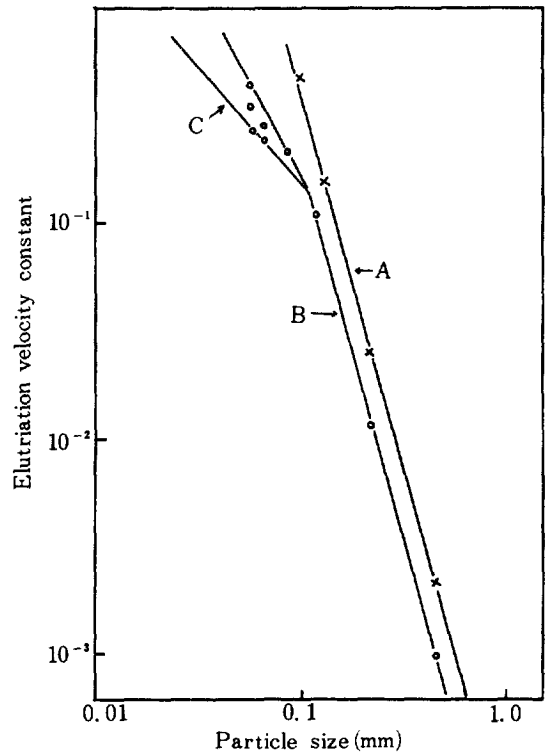


Fig. 6. Elutriation velocity constant.

스유속 25 cm/sec : 25°C 기준)에서 염을 10% 첨가하여 배소하는 경우와, 원광시료만을 연소시킬 경우 각각에 대하여 유출속도 상수를 계산한 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 이를 요약하면 다음과 같다.

1) 연소공정 (curve A)

$$E_i = 1.48 \times 10^{-4} (\text{dpi})^{-3.49} \quad (11)$$

2) 염-배소공정 (curve B와 C)

$$E_i = 4.61 \times 10^{-5} (\text{dpi})^{-3.58}, \quad dp > 0.12 \text{ mm} \quad (12)$$

$$1.25 \times 10^{-2} (\text{dpi})^{-1.15} < E_i < 2.64 \times 10^{-3} (\text{dpi})^{-1.84}, \quad dp < 0.12 \text{ mm} \quad (13)$$

(13)식은 염-배소시에 미세입자들이 집괴-입상화한후 원래의 크기로 마멸 (attrition) 됨에 따른 유출속도상수의 범위를 의미한다.

4-8. 평균체류시간과 탄질분 제거율

유동배소로의 정상조업조건에서 입자크기에 따른 체류시간 및 탄질분 제거율은 Table 5와 같다.

일반적으로 유동층 연소로에서 유출되는 미세입자들은 체류시간이 짧아서 탄질분 제거율이 매우 낮으나 염-배소 과정에서는 용융염에 의한 미세입자들의 집괴-입상화에 의하여 체류시간이 증가되어 약 95%의 탄질분을 제거할 수 있다는 것이 매우 중요하다.

4-9. 침출 (leaching)

배소물을 산(acid)으로 침출하여 우라늄, 바나듐 및 몰리브데늄을 동시에 분리하였다.

펄프밀도 50%, 산화제 (NaClO_3)를 배소물 ton당 2.5 kg, 황산의 농도를 1.5 N로 하여 상온 (25°C)에서 침출시험을 수행하였다. 여기에서 산화제를 넣는 이유는 phosphate가 함유된 침출용액에 Mo/U

비율이 30% 이상일 경우에는 용매추출시에 Mo와 PO_4^{3-} 는 용매인 아민 (amine)과 반응하여 polymer가 형성되어 용매추출의 방해요인이 된다 (Table 7 참조). 따라서 본 연구에서는 산화제 첨가로 유기물질 (U, V, Mo)의 침출효율을 높임과 동시에 고-액 분리후의 재 산화과정을 생략할 수 있었다. 즉 고-액 분리후 pH 1.5에서 e. m. f는 780~800 mv (pt-calomel reference electrode)였으며 이는 용매추출의 최적조건이다.

4-9-1. 속도론적 연구

유동배소로에서 얻은 배소물의 입자크기 분포는 Rosin-Rammler 분포에 잘 일치하나 이를 산용액으로 침출할 시에는 배소물이 액상과 접촉하는 즉시 재분쇄 되어 다음과 같은 Gates-Gaudin-Schuhman (GGS) 분포를 나타내었다.

$$Y (\text{dpi}) = (\text{dpi}/\text{dpm})^m \quad (14)$$

본 계에서는 고체입자 전체 범위 내에서 $m=1$ 을 보여 주었다. 미세입자 크기 분포는 Sedigraph 5000 D (Micrometrics)로 측정하였다.

침출효율을 예견하기 위하여 미반응 핵모델 (12)을 이용하였다. 미반응 핵모델을 일반적으로 표현하면

$$\frac{t}{\tau} = 1 - \frac{\delta \xi + 3\omega \delta \xi^2 + \omega (1-2\delta) \xi^3}{\omega + \omega \delta + \delta} = f(\xi) \quad (15)$$

여기서 $\xi = r_i/R$, $\omega = k_c/k_d$, $\delta = 3k_f/k_d$, $k_d = 6D/R$ 이다.

N개의 직렬 혼합흐름 반응기에 적용하면 침출효율은 다음과 같이 표현된다.

$$y = 1 - \int_0^{\tau} \xi^N E(t), \quad E(t) = \frac{1}{t} \frac{N^N}{(N-1)!} \left(\frac{t}{\tau}\right)^{N-1} e^{-Nt/\tau} \quad (16)$$

Table 5. Mean residence time and carbon removal efficiency of a size mixture in a fluidized salt roaster.

Diameter of particles (mm)	0.446	0.223	0.127	0.097	$d_p < 0.097$	Total	Average
Total product (gr / min)	2.93	4.28	1.72	0.56	4.72	14.21	
Underflow (gr / min)	2.82	2.47	0.04	0.01	0.01	5.35	
Residence time of size, dpi (min)	69.52	40.20	10.17	6.12	—		≈ 30
carbon removal efficiency	0.99	0.98	0.93	0.90	0.88		0.95

Table 6. Leaching rate data.

	U ₃ O ₈			V ₂ O ₅				M ₂ O ₃	
Leaching Time (\bar{t} , min)	35	45	58	25	35	45	58	35	58
Conversion	0.81	0.83	0.86	0.78	0.83	0.85	0.88	80	87
\bar{t} / τ_m	0.21	0.28	0.36	0.19	0.25	0.33	0.42		
τ_m (min)	166	160	161	132	140	136	138		

위 식들을 결합하여 정리하면

$$y = 1 - \frac{(-P)^N}{(N-1)!} \sum_{i=0}^{\infty} \frac{(N-1+i)!}{i!} k_{N-1+i} \frac{mP^i}{q(N+i) + m} \quad (17)$$

여기서

$$k = k_n/n!, \quad k_n = (-1)^n \int_0^1 \xi^3 f'(\xi) f(\xi)^n d\xi \quad (18)$$

$$P = N\tau_m/\bar{t} \quad (19)$$

그리고 q 는 각 반응속도 결정단계에 따른 인자이다.

4-9-2. 회수율

배소물로 부터의 침출결과를 Table 6에 나타내었다. 여기에서 보는 바와 같이 침출속도는 반응층을 통한 확산모델로 만족스럽게 해석할 수 있음을 알 수 있다. 즉 (17)식에 $q=2$, $m=1$ 을 대입하여 도식한 Fig. 7로 부터 τ_m 이 일정한 값을 보여준 것은 적용한 모델이 타당함을 의미한다. 이들 결과로 부터 직렬로 연결된 3개의 혼합흐름 반응기를 사용하면 침출시간 80분에서 유가물질(U, M₂, V)의 침출효율은 공히 약 98%가 된다는 것을 이론적으로 추정할 수 있다.

4-10. 고-액 분리

원광과 배소물 각각을 대상으로 우라늄의 침출효율이 약 85%가 되는 조건으로 산으로 침출한 후 이들의 고-액 분리관계를 고찰하였다.

두 시료에 대한 침강속도 실험에서 침전물의 최종높이(ultimate height)까지 도달하는데 소요되는 시간은 배소물과 원광시료 각각에 대하여 약 50분과 150분이다. 그리고 정압여과(constant-pressure filtration)에 의하여 평균비저항(average specific cake resistance)를 구한 결과 배소물 및 원광에 대

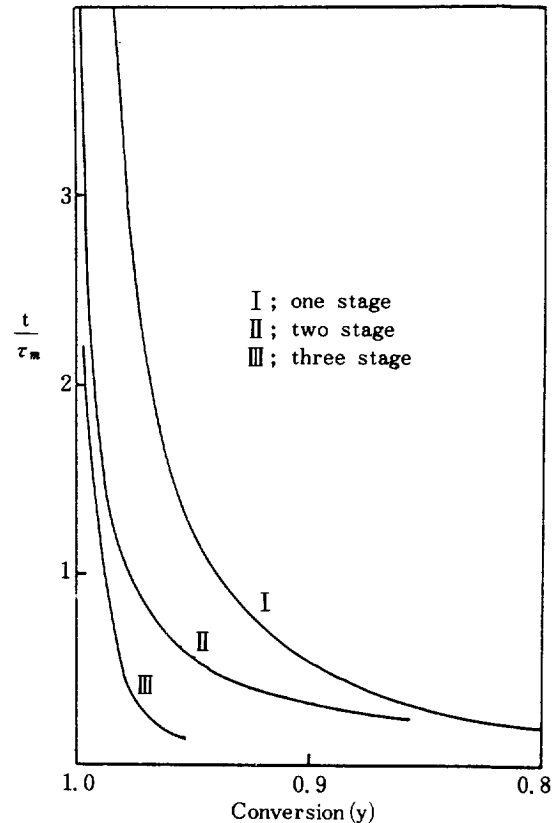


Fig. 7. Leaching efficiency curves in a multistage mixed flow reactor.

하여 각각 4.01×10^6 과 1.77×10^6 cm/g을 나타내었다. 즉 배소물의 고-액 분리효과는 상대적으로 매우 양호함을 알 수 있다.

4-11. 용매추출 및 유가물질 분리·회수

단일 혼합흐름 침출기에서 평균체류 시간을 약 1시간으로 하였을 때의 침출용액 분석결과는 Table 7과 같다. 여기에서 보는 바와 같이 상당량의 Cl

Table 7. Chemical analysis of acid leach liquor.

Component	ppm
U ₃ O ₈	352
V ₂ O ₅	4,603
MoO ₃	540
Al	4,977
SiO ₂	14,213
PO ₄	1,480
Cl	25,880
e. m. f. (at pH 1.5)	780-800mV

과 SiO₂가 침출용액에 함유되어 있다.

침출액으로 부터 유기물질을 분리하기 위하여 용매로 organophosphate를 사용하면 상당량의 염화물이 존재하여도 우라늄의 추출효율을 저하시키지 않으나 Fe³⁺가 동시에 추출되고, 바나듐은 pH가 1.5~2.0의 범위에서 4가 만이 추출되므로 [13] 추출액에 함유된 5가를 4가 상태의 바나듐으로 환원시켜야 한다. 반면에 Amine을 사용할 시에는 우라늄의 추출효율 및 선택성이 높으나 염화물 존재하에서는 우라늄의 추출효율이 현저히 감소되나, 5가 상태의 바나듐에는 큰 영향이 없다. 이같은 용매·각각의 단점을 서로 보완하여 상승효과를 얻기 위하여 혼합용매를 사용하였다. 즉 염화물에 의한 추출효율의 감소를 유기인산염으로 보완하고 바나듐(5가 상태로 산화시킴, pH=1.5, e. m. f≈800mV)은 아민으로 추출하기 위하여 다음과 같은 혼합용매의 최적 성분비율을 실험적으로 결정하였다.

extractant : Alamine 336 (General Mills

Chemicals), 5~6 V%

di(2-ethylhexyl) phosphoric acid (동경
화선), 3~5 V%

Carrier : n-dodecane

modifier : tri-n-butyl phosphate (Merk), 2~4 V%

특히 여기에서 변형체로 사용된 TBP는 sodium carbonate (10%용액)로 벗기기 (stripping) 할 때에 형성되는 Na-염의 용해도를 현저히 증가 [14] 시키기 때문에 불용성의 제3의 상이 생기지 않을 뿐만 아니라 상(phase) 분리 시간도 1분 미만이며서 고급 알콜 [7]을 사용하는 것보다 매우 유리하다고 하겠다.

최적 추출조건 (pH=1.5, e. m. f=800mV) 에서 회분식으로 추출한 결과 우라늄, 바나듐, 몰리브데늄의 E_g는 각각 20, 11, 그리고 15였다. 벗기기에 있어서는 10%의 Na₂CO₃ 용액을 사용하는 것이 가장 효율적이었으며 이때의 S_g는 우라늄, 바나듐, 몰리브데늄 모두가 50 이상을 나타내었다. 벗기기후 이들 각각을 선택적으로 분리하는 것은 다음과 같다. 즉 가성소오다 용액으로 우라늄을 yellow cake로 침전분리 [7] 한 후 알칼리성 여액에다 염화암모늄 [15]을 첨가하여 흰 침전의 ammonium metavanadate를 회수함으로써 이들 각각을 분리한다.

4-12. 재래공정과 비교

분쇄된 우라늄광을 직접 산으로 침출하여 우라늄만을 분리·회수하는 재래공정에 반하여 염-배소공정은 우라늄, 바나듐 그리고 몰리브데늄을 동시에 분리·회수할 수 있고 각 공정의 효율이 매우 높다.

5. 결 론

용융염에 의하여 미세한 원광 고체입자들을 집괴-입상화 시킴으로서 유동 배소로내에서의 체류시간이 증가되어 우라늄광의 낮은 발열량(약 1,900 kcal/kg)을 최대도로 활용할 수 있어 자체발열량으로 최저온도 850℃로 충분히 유지할 수 있었다. 이때의 탄질제거율은 약 95%이다. 따라서 광물내의 유기물질(U, V, Mo)을 Na-염으로서의 전환율을 최대화할 수 있었다. 이같은 염-배소공정은 우리나라에 부존하는 우라늄광에 가장 적합한 정련공정이라 생각된다.

감 사

본 연구의 수행을 위하여 연구비를 지원해 준 한국과학재단에 감사사를 드립니다.

NOMENCLATURE

dp : Diameter of Solid particle, mm

Dt : Diameter of fluidized bed, mm

d_{pm} : Diameter of largest particle, mm

d_{pr} : Predominant size, mm
 E : Elutriation velocity constant, min^{-1}
 E_a° : Extraction coefficient
 H : Height of fluidized bed
 k : Boltzman's constant, $\text{erg}/^\circ\text{K}$
 k_c : Reaction rate constant, cm/min
 k_f : Mass transfer coefficient, cm/min
 M_1 : Outflow rate of solids, g/min
 M_2 : Carryover rate of solids by entrainment, g/min
 M_o : Feed rate of solids, g/min
 p : Cumulative weight percentage oversize, %
 R : Radius of initial particle, mm
 r_1 : Radius of unreacted core, mm
 S_a° : Stripping coefficient
 T_o : Characteristic temperature, $^\circ\text{K}$
 U_{mf} : Minimum fluidization velocity, cm/sec
 V_o : Characteristic molar volume, cm^3/mol
 W : Weight of solids in the bed, g
 $Y(\text{dpi})$: Cumulative weight fraction

Greek Letters

γ : Uniformity factor,
 σ : Surface tension, dyne/cm
 τ : Complete conversion time, min

REFERENCES

1. 소철섭, 최청송: 광산 지질, **17**, 35 (1984).
2. Clegg, J.W. and Foley, D.D.: "Uranium Ore Processing", Addison-Wesley Publishing Co., Inc., Massachusetts (1958).
3. Choi, C.S.: Unpublished Data.
4. Choi, C.S. and So, C.S.: "Uranium Occurrences, and Process Development for Recovering Uranium and Vanadium from Uranium Ore in Coaly Meta-Pelites in Ogccheon Terrain, Korea(I)". Korea Science and Engineering Foundation Report (1982).
5. Park, J.H., Choi, C.S. and Kang, W.K.: Proc. The 3rd PACHEC, III-223 (1983).
6. Keairns, D.L.: "Fluidization Technology", Vol. 1, McGraw-Hill, N.Y. (1976).
7. Merritt, R.C.: "The Extractive Metallurgy of Uranium", Colorado School of Mines Research Institute, Prepared under contract with the United States Atomic Energy Commission (1971).
8. Harada, M., Tanigaki, M. and Tada, Y.: *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **22**, 116 (1983).
9. Capes, C.E. and Dankwerts, P.V.: *Trans. Instn. Chem. Engrs*, **43**, T116 (1965).
10. Tanimoto, H., Chiba, T. and Kobayashi, M.: *J. of Chem. Eng. of Japan.*, **16**, 149 (1983).
11. Goodman, C.H.L.: "Crystal Growth-Theory and Techniques". Vol. 1, Plenum Press, London-New York (1974).
12. Levenspiel, O.: "Chemical Reaction Engineering", 2nd ed., John Wiley and Sons, Inc, N. Y. (1972).
13. Sato, T., Nakamura, T. and Kawamura, M.: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **40**, 853 (1978).
14. Hartley, F. R.: AAEC Symposium on Uranium Processing, Part II, (1976).
15. Choi, C.S., Lee, W.H. and Kang, W.K., The 2nd APCChE, Phillipine 63 (1981).