

핵연료 분말제조 공정에서 발생하는 폐액으로부터 NaF 제조

정경채 · 정원명 · 김응호 · 박진호 · 황성태

한국원자력연구소 응용연구그룹

(1996년 6월 13일 접수)

NaF Preparation from the Waste for Nuclear Fuel Powder Production Process

Kyung-Chai Jeong, Won-Myung Chung, Eung-Ho Kim, Jin-Ho Park and Seong-Tae Hwang

Advanced Research Group, Korea Atomic Energy Research Institute

(Received June 13, 1996)

요 약

핵연료 분말 제조공정에서 발생된 폐액으로부터 유기물질인 불소의 회수방법 및 NaOH와 반응에 의해 생성된 NaF의 특성에 대한 연구가 수행되었다. 불소의 회수에 알맞은 화합물로 NaOH가 선택되었으며, 이는 폐액속에 잔존하는 극미량의 우라늄을 제거하는 전처리 공정에 NaOH가 사용되기 때문이다. 폐액중의 불소 함유량은 100 g-F/L로, NaOH를 주입하여 NaF로 회수하기 위해 Na/F의 몰비를 1.2로 유지할 경우 86%의 회수 효율을 나타내었다. 제조된 NaF의 결정구조는 cubic 형태가 대부분으로 일부 tetragonal 구조를 갖는 결정들이 혼재되어 있는 것으로 확인되었다. 또한, 고농도의 반응물들이 공급되기 때문에 제조된 NaF는 5 μm의 미세입자들이 심하게 응집되는 현상을 나타내며, NaOH의 공급속도를 조절할 경우 평균 입자크기를 20~30 μm 정도까지 성장시킬 수 있었다. 폐기를 위한 최종폐액의 lime 처리결과 질산을 첨가하면서 반응온도를 70°C로 유지할 경우 여액의 불소농도를 2 ppm 이하로 감소시킬 수 있었다.

ABSTRACT

In this study the recovery method of fluorine in waste and characteristics of NaF powder prepared with the reaction of NaOH and NH_4F in waste which was generated from nuclear fuel powder production process were investigated. The NaOH was selected to reasonable and suitable material for recovery of the fluorine in waste, because it can be used in the pre-treatment step for removal of a trace uranium in wastes. As experimental results, the concentration of the fluorine in waste was about 100 g-F/L and the recovery efficiency of fluorine was showed to 86% at 1.2 mole ratio of Na/F, respectively. And shape of the NaF particles was appeared to mixed up with cubic and tetragonal structures. Also, this fine NaF particles, strongly agglomerated, could be grown up from about 5 μm to 20~30 μm by control of the NaOH feed rate. Otherwise, F concentration of the final filtrate could be reduced to lower than 2 ppm, if treating with the lime and adding the HNO_3 at 70°C.

Key words: Nuclear fuel, Fluorine recovery, Sodium fluoride

1. 서 론

현재 원자력에 의한 전력생산은 국내 전체 발전량의 50% 정도를 차지하고 있으며 석유나 석탄과 같은 화석 연료가 부족한 현실로 미루어 볼 때 원자력발전에 의한 전력생산량은 꾸준한 증가 추세를 보일 것으로 전망된다. 우리나라의 경우 초기의 원자력발전소인 월성 발전소가 경수로형인 것을 제외하고, 모두 경수로형 발전소들로

건설/운전되고 있으며, 이곳에 들어가는 핵연료들은 현재 국내에서 전량 제조/공급되고 있다. 경수로형 발전소에 장전되는 핵연료는 저농축의 UF_6 가스를 원료 물질로 사용하여, AUC(Ammonium Uranyl Carbonate, $(\text{NH}_4)_2[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2]$)라고 하는 중간물질을 제조하고¹⁻³⁾ 이를 다시 UO_2 분말로 변환하여 최종 UO_2 pellet을 제조한 다음, 후속 가공공정을 거쳐 원자력 발전소에 장전된다⁴⁾. 경수로형 분말의 제조방법은 먼저 침전조에 초기용액

으로 증류수와 탄산암모늄 용액을 넣은 후, 반응물질로 UF_6 가스와 탄산가스 및 암모니아 가스를 반응시키면서 적절한 조업온도와 조건을 유지하여 AUC라는 침전물을 제조하는데, 이 공정이 습식공정이기 때문에 AUC 분말을 제조하고 나면 일정량의 우라늄, 불소(F, fluorine), 암모니아, 탄산가스등이 용해되어 있는 여액이 발생하게 되며, 1차적으로 이 여액으로부터 미량의 우라늄을 회수하고 나면, 불소가 함유된 최종 폐액이 발생한다⁵⁾.

따라서, 폐액중에 함유된 불소는 재활용의 가치뿐만

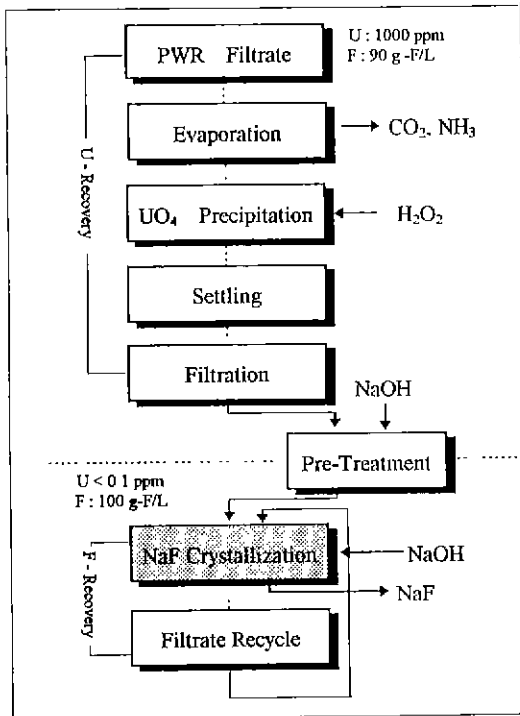


Fig. 1. Schematic flow diagram for recovery of the uranium and fluorine in waste.

아니라 방류되었을시 환경오염에 미치는 영향이 매우 심각하기 때문에 회수/처리가 불가피한 실정이다. 핵연료 분말제조 공정에서 발생된 폐액의 물성은 Fig. 1에서 보는 것처럼 우라늄을 회수하기 위해 CO_3^{2-} 가 완전 제거된 용액이기 때문에, 암모니아와 약 95~105 g-F/L 정도의 불소가 NH_4F (ammonium fluoride) 형태의 화합물로 존재하고 있으며, 침전법을 이용하여 불소를 회수/처리한다.

일반적으로 침전법을 사용하여 폐액중의 유용한 물질을 회수하는 경우, 크게 두가지 관점을 고려하여 공정 개발을 하게 된다. 첫째, 용해도가 낮은 염(salt) 형태이면서 회수후 사용 용도가 다양해야 하기 때문에 어떤 화합물로 제조/회수할 것인가와, 선택된 화합물이 제조된 후 여과가 용이하도록 입도크기를 제어할 수 있어야 한다는 것으로, 간단한 공정으로 회수효율을 높이기 위해서는 위의 두가지 조건을 만족할 수 있어야 한다.

이제까지 구미의 여러나라에서 경수로형 분말제조시 발생한 폐액으로부터 불소를 회수/처리하는 과정을 보면, 주로 lime ($Ca(OH)_2$)을 사용하여 용해도가 낮은 CaF_2 형태로 처리하는 것으로 알려져 있다⁶⁾. 그러나 사용되는 lime 입자크기가 1 μm 정도로 매우 미세하고, 또 폐액 속의 불소농도가 상기에서와 같이 매우 높음으로 인해 반응으로 생성되는 CaF_2 의 slurry 농도가 매우 높아져, 반응기 내에서 입자끼리 충돌에 의한 마모 등에 의해 입도크기의 제어가 거의 불가능한 dense 형태의 콜로이드(colloid)상으로 제조되기 때문에, 여과/분리 공정이 대단히 어려워 진다.

이러한 문제로 인해 독일같은 경우 폐액 속의 불소를 전혀 회수/처리하지 않고, NH_4F 용액상태로 제약회사 등에 판매하고 있으며, 같은 AUC 공정을 도입한 스웨덴의 경우 비교적 입도크기가 큰 $CaCO_3$ 를 사용하여 고정층반응기(fixed bed reactor)에서 불소를 1차 처리하고,

Table 1. Physical Properties of Inorganic Fluorine Compounds

Products	Specific Gravity	Solubility	Crystal Structure	Use
AlF_3	2.88	0.559 (25°C)	hexagonal, orthorombic	flux in metallurgy
BaF_2	4.83	0.163 (18°C)	cubic	flux and opacifier
CaF_2	3.18	0.0017 (26°C)	cubic	primary source of F compounds
KF	2.48	92.3 (18°C)	cubic, monoclinic	fluorination agent
MgF_2	3.13	0.008 (18°C)	rutile-type	glass industry
NaF	2.79	4.22 (18°C)	cubic, tetragonal	insecticide, glass industry
H_2SiF_6	1.4	miscible	colorless sol'n	glass industry, etching agent

최후에 lime 처리하는 공정을 이용하는 것으로 알려져 있다. 그러나, 여기에 사용되는 CaCO₃의 bulk density가 약 1.2 g/cc 정도로 매우 낮기 때문에 반응기의 용량이 크게 늘어나는 등 단점이 발생한 것으로 알려져 있으며, 각 국에서는 이러한 단점을 보완하기 위한 공정의 개발이 계속적으로 진행되고 있는 실정이다.

본 연구에서는 Table 1²⁸⁾에서 보는 것처럼, 불소가 타산업에 널리 응용되는 점을 고려하여, 경수로형 분말 제조 공정에서 발생하는 폐액에 대량 함유된 불소를 유용하게 회수하기 위하여, 결정화공정을 이용하여 NaF 형태로 불소를 회수하는 방법과 제조된 분말의 특성을 파악하고자 하였다.

2. 실험장치 및 방법

2.1. 실험장치

본 연구에서 사용된 실험장치는 폐액속에 함유된 불소성분에 의해 유리의 부식을 고려하여 stainless를 사용하여 직경 7 cm, 높이 15 cm의 이중자켓 형태로, 실험용량은 200 ml를 처리하도록 제작하였다. 반응온도를 관찰하기 위해 thermocouple를 장착하였으며 폐액(물성은 Table 2⁹⁾ 참조) 속의 NH₄F와 NaOH(sodium hydroxide)의 반응이 격렬한 발열 반응임을 감안하여 반응기 외부로 냉각수를 순환시켰다. 반응으로 인해 방출되는 암모니아 가스를 위하여 hood 안에서 실험이 수행되었으며, 반응이 진행되는 동안 pH meter를 이용하여 반응용액의 pH 변화를 관찰하였다. 한편, 반응용액의 원활한 혼합을 위해 magnetic stirrer를 이용하여 교반시켰다.

2.2. 실험방법 및 분석

먼저 Table 2의 조성을 갖는 모의용액을 제조하여 stock 용액으로 저장하였다. 여기에 사용된 시약은 NH₄F

Table 2. Chemical Properties of Ammonium Fluoride (NH₄F) Solution into Waste

Items	Analytical Results
Fluorine (F) content	about 95~105 g-F/L
pH, -	9.0~9.5
Specific Activity for Radio-isotope	4.0~10.0 Bq/ml
Impurities	Fe 32 ppm
	Ni 4.4 ppm
	Cr 1.6 ppm

(일제, Junsei)와 NaOH(일제, Junsei) 고체시약을 사용하였다. Fig. 1의 공정에서 발생된 폐액중의 우라늄을 UO₄·2NH₄F 형태로 1차 처리하고 난 후의 여액중에는, 공정 조업의 미숙이나 여과상의 문제로 인해 극미량의 우라늄이 폐액에 잔존할 수 있기 때문에, 전처리 공정으로 여액으로부터 우라늄을 제거하는 실험이 수행되었으며, 그 후 여액중의 불소농도를 분석한 후, 불소를 NaOH와 반응시켜 NaF를 제조하였다.

실험은 상기에서 제조된 stock 용액 200 ml를 반응조에 넣은 후 magnetic stirrer를 이용하여 서서히 교반시키며, 반응식에 의해 계산된 양 만큼의 고체 NaOH 시약을 직접 투입하였다. 고체 NaOH가 폐액에 투입되면 반응 표면에서는 산·알칼리 반응에 의한 격렬한 발열에 의해 끓어 오르는 현상을 나타내기 때문에 실험에 주의가 요구된다. 반응 실험이 완료되면 냉각수를 이용하여 상온으로 냉각한 후, 고·액 분리와 세척 및 건조과정을 거쳐 시료를 채취하였다.

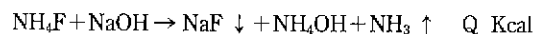
채취된 시료의 물성은 X선 회절분석기(Rigaku, 일본)와 FT-IR(Nicolet Model 815, 미국)를 사용하여 관찰하였으며, 입도분포와 입자모양을 각각 particle size analyzer(프랑스 CILAS사 Granulometre 715) 및 주사 전자현미경(SEM, Jeol사 제품)을 이용하였고, 여액중의 불소농도는 ICP(Jobin-Yvon JY-50P, 프랑스)를 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 여액으로부터 우라늄 회수 및 Na 공급량에 따른 불소회수

상기 Fig. 1의 공정도에서 보는 것처럼 핵연료 분말제조 후 발생된 폐액을 1차 처리(우라늄의 회수)한 여액에는 극미량이지만 우라늄화합물이 잔존하게 되는데, 이 우라늄은 후속공정인 NaF 제조공정에 불순물로 작용하기 때문에, 1차적으로 NaF제조에 사용되는 NaOH를 이용하여 Na·U·F·NH₄ 등이 함유된 복잡한 우라늄화합물 형태로 전처리 과정을 거쳐 제거되었으며, 처리 후 여액중의 우라늄은 분석결과 검출되지 않았다.

따라서, 불소와 Na의 최적 반응비율을 결정하기 위하여, 전처리 후 우라늄이 제거된 폐액중의 불소농도를 분석하였으며, Na의 공급량을 증가시켜 가며 NaF 제조 실험을 수행하였다. 폐액중의 불소는 핵연료 분말제조 공정의 특성상 NH₄F 형태로 존재하기 때문에, 이 폐액에 NaOH를 첨가하는 반응은 산·알칼리 반응으로



반응에 의해 NaF가 침전으로 떨어지게 된다. 이 반응은 급격한 발열반응으로 반응용액의 접촉면에서 급격한 발열로 인해 표면이 가열되면서 반응용액중의 암모니아 가스를 방출하기 때문에 주의가 요구된다.

Fig. 2의 하부 그림은 분석된 폐액중의 불소농도를 기

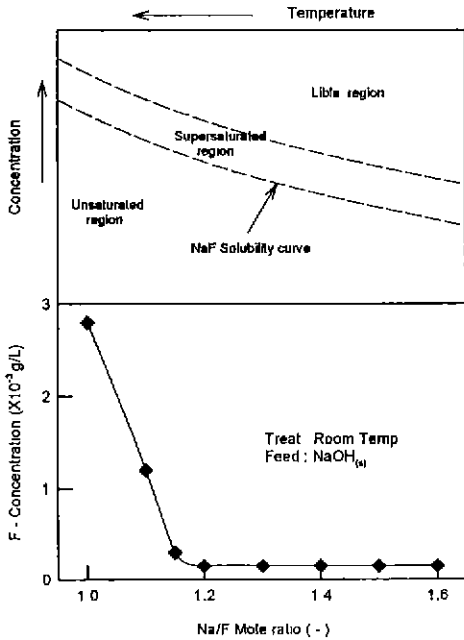


Fig. 2. Effect on Na/F mole ratio of treated solution.

준으로 하여 불소와 Na의 반응 몰 비율(Na/F)을 1에서 1.6까지 변화시켜 가며 NaF를 제조하고 난 후 여액중에 잔존하는 불소의 농도를 분석한 결과를 나타낸 것으로, 불소와 Na의 반응 최적 몰비는 1 : 1.2 부근에서 나타났으며, 여액중에 NaF의 용해도는 여액중의 불소농도를 분석한 결과 14 g-F/L를 나타내었다. 이는 초기 폐액중의 불소농도를 약 100 g-F/L로 보면 약 86%의 회수효율을 나타내는 것이다.

한편, 제조된 NaF의 물성을 알아보기 위해 FT-IR 및 X-ray 회절분석을 수행하였으며, 그 결과는 Fig. 3과 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 3은 일본 Junsei사의 NaF시약과 본

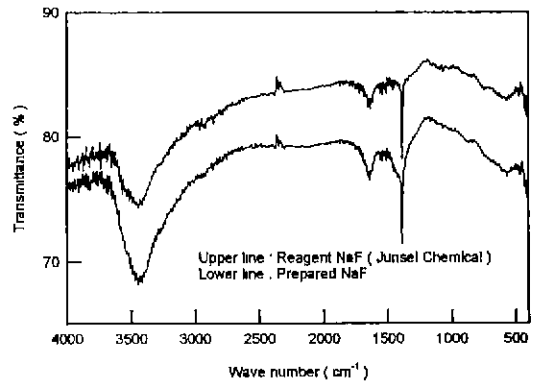


Fig. 3. FT-IR spectra for NaF powder prepared with NaOH.

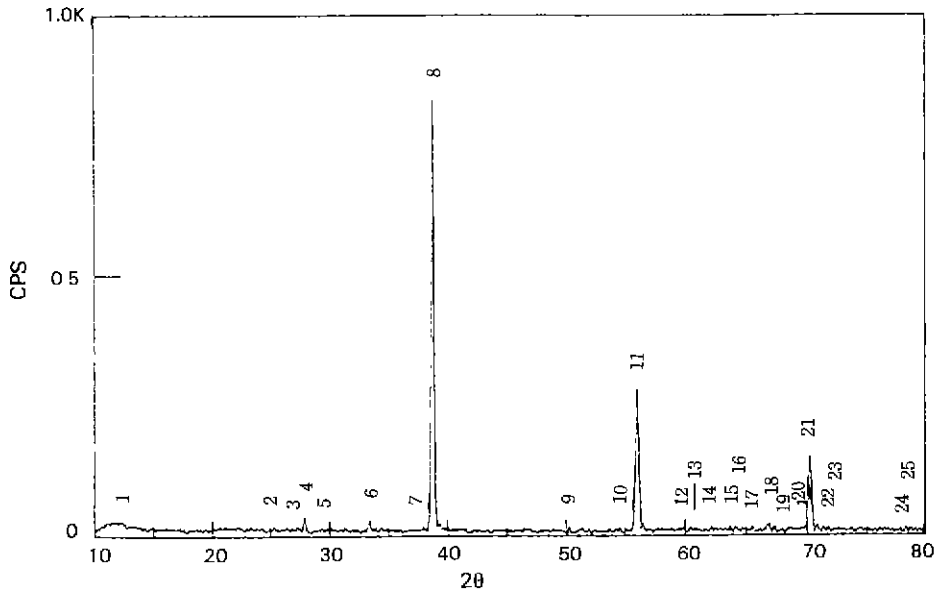


Fig. 4. X-ray diffraction pattern of NaF powder.

Table 3. Particle Size accordig to NaOH Feed Rate in NaF Preparation

F Concentration, (Na/F)	NaOH Feed Rate	Median Particle Size	Appearances
100 g-F/L, (1.2)	Slightly Dump	5 μm	strong agglomeration
"	2.0 g-NaOH/Min.	5.7 "	"
"	1.0 "	8.5 "	agglomeration
"	0.6 "	18 "	"
"	0.2 "	31 "	"
"	0.1 "	35 "	slightly agglomeration
"	0.05 "	87 "	"

연구에서 제조된 NaF의 FT-IR 분석 곡선을 나타낸 것으로, 곡선상의 3400 cm^{-1} 부근의 넓은 흡수대와 1600 cm^{-1} 부근의 작은 흡수대는 물분자 속의 O-H의 신축 진동과 H-O-H의 bending에 의한 영향으로 생각되며, 1400 cm^{-1} 부근의 흡수과장이 Na-F의 분자진동에 의한 흡수띠¹⁰⁾로 동일한 경향을 나타낸다. Fig. 4의 X-선 회절분석으로부터도 제조된 NaF의 결정구조는 cubic 구조임을 알 수 있으나¹¹⁾, 실제 NaF의 SEM사진(Fig. 5(a) 참조)을 보면 cubic형태의 입자들과 팔면체 구조를 한 결정들이 일부 나타나고 있다. 일반적으로 저농도의 NH_4F 와 NaOH의 반응에 의해 제조되는 NaF의 결정 구조는 cubic 구조를 나타내나, 본 연구의 tetragonal 구조의 결정들은 NaOH(또는 Na_2CO_3)와 HF 반응시키는 경우와 같이 고농도의 고체 시약이 반응물로 직접 투입되기 때문에, 반응면에서 급격한 발열과 함께 반응용액중의 NH_4F 가 분해되면서 순간적으로 발생하는 HF가스가 NaOH와 반응함으로써 나타나는 현상으로 생각된다.

3.2. 입자의 특성

상기 3.1에서 만들어진 NaF의 평균 입자크기는 약 5 μm 로 입자들이 상호 agglomeration되어 있으며, 미세 입자들로 구성되어 있기 때문에 반응이 완결되고 나면 고·액 분리에 어려움을 가져온다. 따라서 이러한 미세 입자들의 크기를 성장시킬 필요성이 대두되며, 본 연구에서는 침전으로 형성된 NaF가 반응계에서 비교적 용해도가 큰 점을 이용하여 일반적인 결정성장이론^{12,13)}이 잘 적용될 것으로 예측되어 미세 입자들의 성장에 대한 실험을 수행하였다.

생성된 핵으로부터 결정을 성장시키기 위해서는 그 물질이 갖고 있는 고유의 용해도가 큰 경우가 유리할 뿐만 아니라, 어떤 외부적인 요인으로 용해도의 조절이 가능해야 하는 데, NaF는 상온에서 용해도가 다른 불

소화합물에 비해 비교적 크기 때문에 결정의 성장 가능성은 충분할 것으로 생각된다. 상기 Fig. 2의 상부에 나타낸 곡선은 상온에서 NaF의 용해도 곡선(solubility curve)을 나타낸 것으로 상부는 NaF 농도가 과포화(supersaturation) 된 경우이고, 하부는 불포화(unsaturation) 된 상태를 나타낸다. 반응용액중에 용해되어 있는 NaF가 침전을 형성하기 위해서는 항상 용해도곡선 이상의 과포화 상태의 농도를 유지해야 하며, 생성된 미세 결정들이 성장하기 위해서는 반응조건의 변화 등을 통해서 과포화 영역의 폭을 잘 제어하여야 한다. 본 연구에서도 NaF 미세 입자의 성장에 공급되는 반응물의 농도, 반응온도, 입자 생성시 pH, 교반조건등에 의해 영향을 받을 것으로 예측되나 NaF를 제조하기 위해 인입되는 폐액 속의 불소의 농도가 일정하고 pH는 산·알칼리 반응으로, 또 NaF가 상온에서도 높은 용해도를 나타내기 때문에 feed material의 공급속도(feed rate)를 변경하는 방법을 이용하여 생성된 NaF 핵들을 성장시켰다.

Table 3은 폐액에 주입되는 NaOH의 주입속도를 변경시킨 후 제조된 입자들을 입도분포를 측정하여 평균 입자 크기와 입자들의 특성을 나타낸 것이다. 표에서도 알 수 있듯이 폐액중의 불소와 반응할 NaOH의 공급속도를 증가시키는 경우, Fig. 5의 (a)에서 보는 것처럼 약 5 μm 의 미세 입자들이 서로 응집되어 침전을 형성하지 만, NaOH의 공급속도를 느리게 하면 (b)에서 보는 것처럼 비교적 응집현상이 적으면서 NaF의 평균 입도를 20~30 μm 까지 성장시킬 수 있음을 알 수 있다.

이러한 이유는 공급속도가 감소될 수록 반응계내에서의 과포화 상태가 안정적으로 유지되고, 인입되는 반응물이 새로운 핵들을 생성시키기 보다는 기존에 생성된 핵들을 성장시키는 현상이 지배적으로 나타나기 때문이다.

3.3. 폐액중의 불소제거

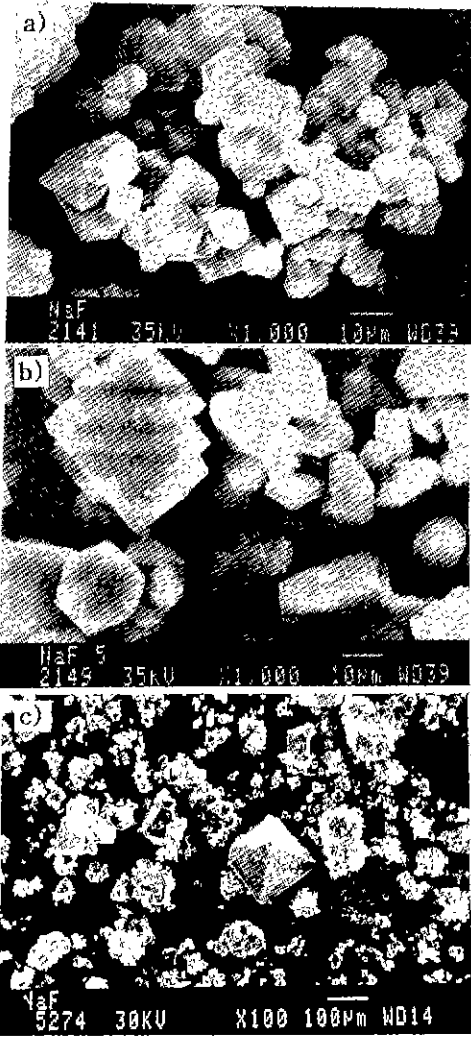


Fig. 5. SEM photographs of NaF particles prepared with NaOH.

상기 3.1.에서 언급된 것 처럼 NaOH를 사용하여 폐액으로 부터 NaF를 제조하고 나면 여과공정을 거쳐 여액이 발생하게 되는데, 이 용액 역시 NaF의 용해도에 의해 약 14 g-F/L의 불소를 함유하게 된다. 이러한 불소의 재 회수를 위해 상기 Fig.1의 공정에서 처럼 recycle 시키면 유리하나, recycle 시킨 용액을 다음 NaF 제조의 초기 용액으로 사용하게 되면, 용액속에 잔존하고 있는 불소가 NaF 침전시 seed 물질로 작용하게 되는데, 이런 경우 결정화 공정에서 나타나는 일반적인 현상과는 달리 반응계가 고농도 물질들로 유지되어 있기 때문에 정상적인 NaF 핵 생성 및 성장이 이루어 지지 못하고 Fig.5의 (c)에서 보는 것 처럼 2차 핵들을 생성하게 되며, 조업이

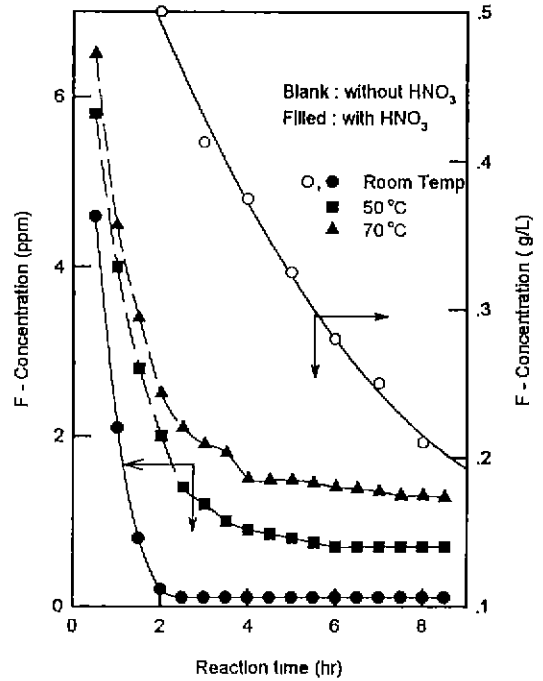


Fig. 6. Concentration of F into filtrate by HNO₃ addition.

진행되어도 이러한 형태의 입자들은 없어지지 않는다. 따라서 NaF 제조후 여액중의 잔존 불소를 제거하기 위해 lime으로 최종 처리하는 연구를 수행하였다. 여액중에 잔존하는 불소는 NaF 형태이기 때문에 처리 효율을 높이기 위해 질산을 첨가하면서 폐액에 lime을 첨가시켰다. Fig.6은 폐액에 질산을 가하면서 lime을 1.1배 가했을 때 CaF₂가 제조되고 난 후 여액중의 불소 농도를 분석한 결과이다. 폐액에 lime을 가하는 경우는 최종 폐기를 위한 경우로, 폐액에 질산을 가하는 경우가 질산을 가하지 않는 경우보다 훨씬 처리효율이 좋은 것을 알 수 있고, 반응시 온도의 영향은 크지 않으나 상대적으로 고온의 경우가 처리 효율이 좋았으며, 불소의 처리효율은 반응온도의 영향보다는 질산의 첨가에 따른 영향이 더욱 큰 것으로 나타났다.

4. 결 론

핵연료 분말 제조공정에서 발생하는 폐액으로 부터 불소를 회수하기 위한 연구를 수행한 결과 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다.

1. 발생된 폐액에는 극미량의 우라늄을 함유하기 때문에 불소회수를 위한 전처리 공정으로 NaOH를 사용

하여 우라늄을 제거하는 공정이 요구된다.

2. 폐액 속의 불소농도는 약 100 g-F/L이며, NH_4F 상태로 존재하기 때문에 NaOH를 사용하여 NaF 형태로 불소를 회수하는 것이 공정의 특성상 유리하며, Na/F의 몰 비를 1.2로 할 경우 약 86%의 회수효율을 나타내었다.

3. NH_4F 용액과 NaOH의 반응에 의해 생성되는 NaF 결정은 cubic 형태로 제조되었으며, 조업의 특성상 일부 tetragonal 구조의 결정들이 함께 agglomeration 되어 성장하는 것을 알 수 있었다.

4. NaOH의 공급속도를 조절할 경우 NaF 결정들의 평균입자 크기를 5 μm 에서 약 30 μm 까지 성장시킬 수 있었다.

5. 폐기를 위한 최종폐액의 lime 처리결과 질산을 가 하면서 반응온도 70°C를 유지할 경우 불소 농도를 2 ppm 이하로 처리할 수 있었다.

REFERENCES

1. H. Assmann and M. Becker, "Technology of UO_2 Fuel Fabrication by the AUC Process," *Trans. Am. Nucl. Soc.*, **31**, 147-148 (1979).
2. W. Dorr, G. Maier and M. Peehs, "Einstellung und Charakterisierung der Strukturgrößen von LWR-Brennstoff," *J. Nucl. Mater.*, **106**, 61-67 (1982).
3. E. Brandau and W. Doerr, "Characteristics of UO_2 Powder and Pellets of LWR Fuel," *Trans. Am. Nucl. Soc.*, **31**, 148-150 (1979).
4. T. Sonderman, "Die Qualitätskontrolle als Hilfsmittel zur Festlegung der Produktionsparameter bei der Herstellung von LWR-Brennstoffen," *J. Nucl. Mater.*, **106**, 45-52 (1982).
5. H. Dokuzoguz and H.M. Muller, "Treatment of Aqueous Effluent from $UF_6 \rightarrow (NH_4)_4[UO_2(CO_3)_3] \rightarrow UO_2$ Conversion," *Environmental Sci. & Tech.*, **8**(12), 1014-1017 (1974).
6. H. Pirks, H. Muller and K. Hackstein et al., "Filtrate and Waste Gas Processing," U.S. Patent 3,758,280 (1973).
7. Isadore Mockrin et al., "Production of Metal Fluoride," U.S. Patent 2,972,515 (1957).
8. G.E. Kidde, "Process for the Production of Aluminium Fluoride," U.S. Patent 1,310,822 (1970).
9. 박진호 외, "재변환 공정 부산물인 NH_4F 의 재사용 가능성에 관한 연구," 한국 원자력연구소 (1992).
10. L. Chia and S. Ricketts, "Basic Techniques and Experiments in Infrared and FT-IR Spectroscopy," PERKIN ELMER (1988).
11. R. Jenkins, and W.F. McClune et al., "JCPDS Powder Diffraction File, Inorganic Phases," International Centre for Diffraction Data, Park Lane, PA, USA (1986).
12. J. Garside and J.J. Slobodan, "Growth and Dissolution of Potash Alum Crystals in the Subsieve Size Range," *AIChE J.*, **22**(5), 887-894 (1976).
13. J.A. Dirksen and T.A. Ring, "Fundamentals of Crystallization: Kinetic Effects on Particle Size Distributions and Morphology," *Chem. Eng. Sci.*, **46**(10), 2389-2427 (1991).