

## AUC(Ammonium Uranyl Carbonate) 열분해 반응

김응호 · 최청송\* · 박장진 · 박진호 · 장인순

한국원자력연구소 분체공학연구실

\*서강대학교 화학공학과

(1992년 4월 27일 접수, 1992년 11월 18일 채택)

## Thermal Decomposition Reaction of AUC(Ammonium Uranyl Carbonate)

Eung Ho Kim, Cheong Song Choi\*, Jang Jin Park, Jin Ho Park and In Soon Chang

*Powder Technology Research Department, Korea Atomic Energy Research Institute*

*\*Department of Chemical Engineering, Sogang University*

(Received 27 April 1992; accepted 18 November 1992)

### 요 약

AUC[Ammonium Uranyl Carbonate,  $(\text{NH}_4)_4\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$ ]의 열분해 실험이 열 중량분석 및 시차 열분석 장치를 사용하여 질소, 탄산가스 분위기에서 수행되었다. 특히, 환원성 분위기에 관한 연구를 위해 수소 농도를 5%에서 100%까지 변화시켰다. 중간체들의 구조를 확인하기 위해 X-ray가 사용되었다. AUC는 300°C 이하에서  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ 와  $\text{H}_2\text{O}$ 를 방출시키면서 사용된 분위기에 관계없이 무정형의  $\text{UO}_3$ 로 열분해되었으며 온도를 더 증가시키면 공통적으로 무정형  $\text{UO}_3$ 로부터  $\alpha\text{-UO}_3$ ,  $\alpha\text{-U}_3\text{O}_8$  상을 거치게 되며 수소 분위기의 경우  $\text{UO}_2$ 까지 환원되었다. 분위기 가스에 따른 중간체 생성조건(반응온도, 반응열, 열분해후 잔류량)들이 제시되었고, 또한 분위기 가스가 중간체 생성조건에 미치는 영향이 검토되었다.

**Abstract**—The thermal decomposition of AUC[Ammonium Uranyl Carbonate  $(\text{NH}_4)_4\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$ ] has been carried out by using TG(Thermo-Gravimetric Analysis) and DTA(Differential Thermal Analysis) in  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}_2$ , and  $\text{H}_2$  atmospheres, respectively. For studying the AUC thermal decomposition in reducing atmospheres hydrogen concentration was varied from 5 to 100%. Various intermediate phases produced from AUC decomposition with different atmospheres were confirmed by X-ray analysis. With release of  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_3$  and  $\text{H}_2\text{O}$ , AUC was decomposed to amorphous  $\text{UO}_3$  up to 300°C. On further heating, the amorphous  $\text{UO}_3$  was transformed to  $\alpha\text{-UO}_3$  via  $\alpha\text{-UO}_3$  regardless of applied atmospheres.  $\alpha\text{-U}_3\text{O}_8$  was further reduced to  $\text{UO}_2$  only in a hydrogen atmosphere. Formation temperature of intermediates, heat of reaction and residual amounts remained in decomposed amorphous  $\text{UO}_3$ , etc. were presented. Also, effects of applied atmospheres on these parameters were discussed.

### 1. 서 론

AUC공정은  $\text{UF}_6$ 나 UN(uranyl nitrate)으로부터 원자력발전소용 핵연료 분말인  $\text{UO}_2$ 을 제조하는 습식공정중의

하나로서 중간물질인 AUC(ammonium uranyl carbonate)를 제조한다. 한국에서는 1980년에 핵연료 국산화의 일환으로 핵연료 분말제조 공정을 AUC공정으로 채택한 이래 연 10톤, 25톤  $\text{UO}_2$  분말 제조 파이롯규모를

거쳐 현재 연 100톤 규모 중수로 핵연료, 연 200톤 규모 경수로 핵연료 제조공정을 국산화하여 핵연료를 전량 공급중에 있다.

AUC분말은 상업용 공정의 경우 steam과 수소 분위기의 유동층 반응기에서  $UO_2$ 로 환원된다. 이렇게 제조된  $UO_2$ 는 기공형성제(pore former)나 내부윤활제(internal lubricants)를 첨가하지 않고 직접 압분되며 압분체는 수소 분위기에서 이론밀도의 95% 이상의 소결 밀도를 갖는  $UO_2$ 소결체로 제조된다[1].  $UO_2$ 소결체는 핵연료 다발에 충전되어 원자력발전소의 핵연료로 사용된다.

$UO_2$ 분말특성이 압분과 소결 공정에 상당히 중요한 영향을 미친다는 것은 이미 잘 알려져 있다[2, 3]. 그러므로 우수한 품질의  $UO_2$ 소결체를 얻기 위해서는  $UO_2$ 분말특성이 잘 이해되고 제어되어야 한다. 이를 위해  $UO_2$ 분말까지 제조되는 과정에서 얻어지는 중간체의 생성과정을 면밀히 파악하고 이해하는 것이 매우 중요하다. 중간체 생성과정을 이해하기 위한 방법중에 열분석은 정량적 자료를 제시해 주며 이런 자료는 공정의 정확한 중간체 생성과정, 반응열, 반응온도 등과 같은 공정의 규모확대에 중요한 자료들이다.

$UO_2$ 분말 제조에 관한 열분석 연구를 보면 ADU[ammonium di-uranate,  $(NH_4)_2U_2O_7$ ] 공정의 경우 오래 전부터 최근 '80년대[4, 5]까지 상당히 많은 연구가 진행되어 왔으나 AUC공정의 경우 열분해에 관한 약간의 연구[6]가 수행되었지만 아직까지 분명한 열분해 경로가 밝혀지지 않고 있기 때문에 이에 따른 반응온도, 반응열 등과 같은 정확한 자료는 확실하게 확인되고 있지 않다.

따라서, 본 연구에서는 열중량 분석(Thermogravimetric Analysis, 이하 TGA라 칭함), 시차 열분석(Differential Thermal Analysis, 이하 DTA라 칭함) 및 X-ray를 이용하여 아직 확실히 밝혀져 있지 않은 AUC의 열분해 및 환원반응 경로를 찾고, 분위기 가스가 중간체들의 생성조건(열분해에 의한 무게 변화, 생성 온도 및 반응열 등)에 미치는 영향을 검토하였다.

## 2. 실험

### 2-1. 장치

AUC의 열분해 연구를 위해 사용된 열분석 기기는 Setaram TG-DTA 92이고 열분해시킨 물질의 구조를 확인하기 위해 X-ray 회절 분석 방법이 사용되었고 사용 기기는 Rigaku D/MAX-3이다.

### 2-2. 시료

본 실험에 사용된 AUC분말은 한국원자력연구소에 있는 100톤- $UO_2$ /년 규모 중수로  $UO_2$ 분말 생산공장에서 제조되었다. 우라늄 함량은 45.82%이고 Al, B, Cd 등 전체 불순물 함량은 100 ppm 미만이다. 보다 자세한 불순물 내용은 이전에 발표되었다[3].

### 2-3. 실험조건

열분석에서 사용된 분위기는 수소, 질소, 탄산가스이고 환원성 분위기의 보다 더 심도깊은 연구를 위해 수소와 질소를 혼합하여 5%에서 100%까지 사용되었다. 가열 온도는  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ , 상온에서  $800^\circ\text{C}$  까지 온도범위에서 열분석되었다. 온도 측정에 사용된 온도계는 pt/pt-rh 10%이다. 사용된 시료의 양은 매실험마다 AUC로 약 50 mg을 취하였고 TG의 경우 시험용기는 백금도가니, DTA는 알루미늄 용기가 사용되었다. 각 분위기 가스의 유량은  $50\text{ ml}/\text{min}$ 으로 일정하게 유지시켰다.

일반적으로 TG, DTA 사용시 분위기 가스에 따라 또는 온도 변화에 따라 TG의 경우 질고기 무게가 변하고 DTA의 경우 감도계수가 변하기 때문에[7], TG의 경우 매실험마다 분위기 가스 및 온도 변화에 따라 무게를 보정하였다. 또한, DTA의 경우 반응열은 다음과 같은 관계에 의해서 결정되는데

$$\frac{\text{peak area}(\mu\text{volt}\cdot\text{sec})}{\text{sensitivity}(\mu\text{volt}/\text{m watt})} \cdot \frac{1}{\text{sample weight(g)}} = \Delta H(\text{mJ/g})$$

여기에 감도계수는 사용되는 도가니의 종류 및 구조, 분위기 가스의 종류, 온도 등에 크게 영향을 받기 때문에 실제 반응열을 측정하는데 상당한 영향을 미치게 된다. 그러므로 본 연구에서는 우선 위 관계에 의거  $\Delta H$ 가 잘 알려진 물질을  $H_2$ ,  $CO_2$ ,  $N_2$  분위기에서 열분석하여 얻어지는 피크 면적으로부터 온도에 따른 감도계수를 구하고(Fig. 1 참조[8]), 이를 다시 분위기에 따른 AUC 열분해 및 환원 반응시 반응열을 구하는데 이용하였다. 그러므로 각 흡열, 발열에 해당하는 DTA 곡선의 피크 면적은 피크가 시작되고 끝맺는 두 점을 curvilinear하게 연결하여 단위 초당 변화하는  $\mu\text{volt}$ 를 연속적으로 기록하고 적분하여 피크 면적이 계산되었다.

### 2-4. 시료 분석

X-ray 회절 분석을 위해 사용된 시료는 DTA 실험에서 만들어졌고 시료는 측정하고자 하는 분위기에서 특정 온도까지 가열한 다음 열분석기내에서 상온까지 냉각시킨 후 X-ray 회절 분석용 시료로 사용되었다.  $CuK\alpha$  선을 이용하여  $4^\circ/\text{min}$ 의 주사 속도(scanning speed)로  $2\theta = 10\text{--}100^\circ$ 까지 측정하여 물질의 상 분석(phase analysis)

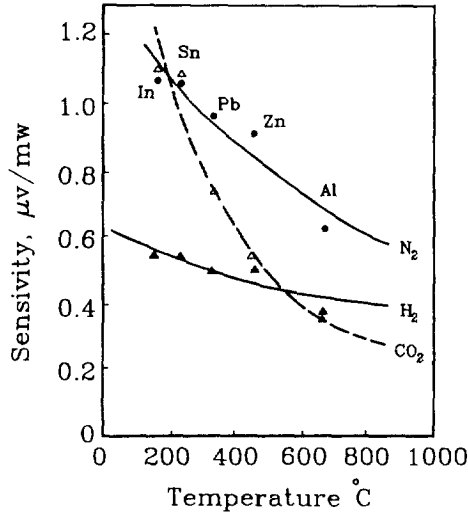


Fig. 1. Sensitivity curves with different atmospheres and materials.

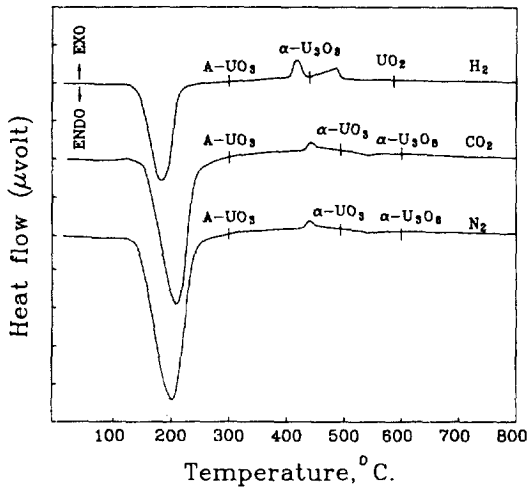


Fig. 2. DTA curves of thermal decomposition of AUC in different atmospheres.

Tic mark spacing for ordinate is 50  $\mu$ volts. Each curve should start at 0  $\mu$ volt.

을 수행하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3-1. 상분석

Fig. 2에 분위기에 따른 AUC의 DTA 열분석 결과를 나타내었다. 분위기에 관계없이 대략 300°C 이하에서 AUC는 전부 흡열 피크를 나타내고 온도가 상승함에 따라

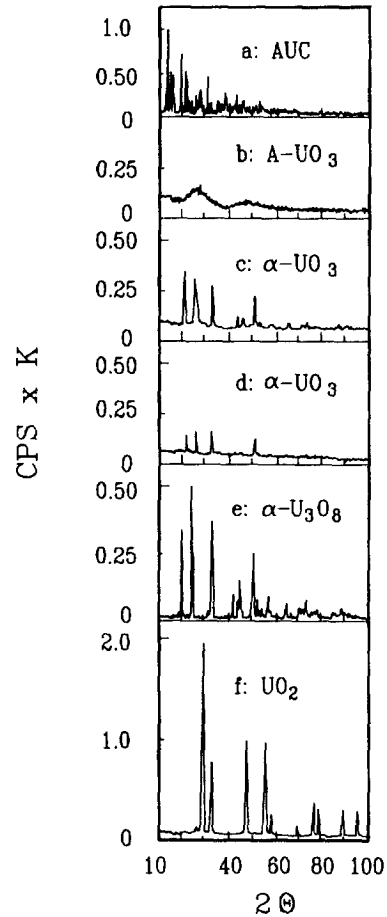
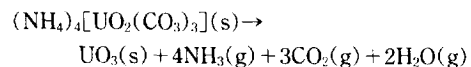


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of various intermediates.

분위기별로 다양한 온도에서 발열 및 흡열 피크가 나타난다. 그러나 분위기에 관계없이 300°C 이하에서 흡열반응을 거친 단사정계(monoclinic) 구조의 AUC는 X-ray 분석 결과 전부 무정형으로 밝혀졌다(Fig. 3-a, b 참조).

일반적으로 AUC가 최종 물질인  $UO_2$ 로 환원되는 과정 중 첫째 단계는 AUC가  $UO_3$ 로 열분해되는 단계로 사용되는 분위기에 관계없이 열분해되는 당량 화학 반응은 다음과 같이 알려져 있고[6],



$UO_3$ 로 열분해될 때 분위기와 관계없이 열분해된  $UO_3$ 는 전부 무정형 물질이란 것은 이전의 연구 결과와 동일하다[6, 9].

통상 무정형  $UO_3$ (이하 A- $UO_3$ 로 칭함)는 AUC 이외

**Table 1.** On-set and peak temperatures for the formations of  $\alpha$ - $\text{UO}_3$  and  $\alpha$ - $\text{U}_3\text{O}_8$  according to various atmospheres

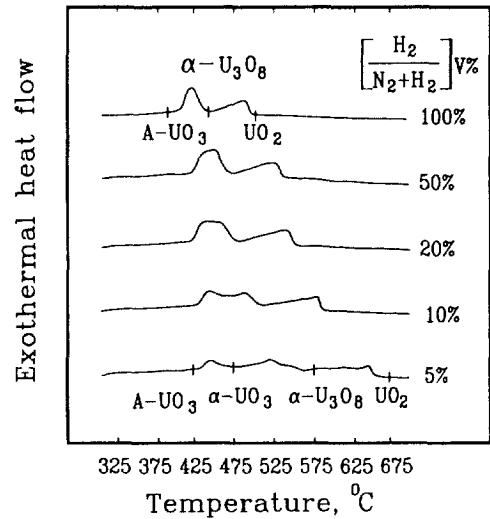
	$\text{H}_2$ (100%)	$\text{H}_2$ (5%)	$\text{CO}_2$	$\text{N}_2$
$\alpha$ - $\text{UO}_3$	400/*	a) 425/b) 445	423/445	426/443
$\alpha$ - $\text{U}_3\text{O}_8$	*/423	480/525	500/545	500/543

\*(unit: °C)  
\* not determined, (a) on-set temperature, (b) peak temperature

에도  $\text{ADU}[10]$ 나  $\text{UO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}[11]$  및 질화우라닐( $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ )[12] 용액을 저온에서 열분해시킬 때 얻어질 수 있는 것으로 출발물질과 관계없이 저온 열분해시 공통적으로 얻어진다. 아마도 이러한 현상은 저온에서 열분해될 때 높은 비표면적(AUC로부터 열분해된  $\text{UO}_3$ 는 비표면적이 최고  $100 \text{ m}^2/\text{g}$  이상 존재[13])을 지니게 되는데, 이것은 매우 미세한 입자크기를 지니고 있음을 의미하고 또한 열분해시 입자 표면에 열분해 생성물인 수분이 흡착되고 결합[14]됨으로써 공통적으로 무정형으로 나타나는 것으로 판단된다.

$300^\circ\text{C}$  이하에서 열분해가 끝난 무정형  $\text{UO}_3$ 는 온도가 올라가면 분위기에 관계없이 상변화가 일어나는데 각 분위기별 DTA 곡선의 피크 시작 및 최대 온도는 Table 1에 정리되었다. 질소 분위기에서는  $426^\circ\text{C}$  부터 발열 피크가 나타나며 발열과정중 얻어진 시료는 X-ray 분석 결과(Fig. 3-c)  $\alpha$ - $\text{UO}_3$ 로 밝혀졌다. 온도를 좀 더 증가시키면  $500^\circ\text{C}$  에서 흡열 피크가 나타나고 이 과정에서 얻어진 시료는 X-ray 분석 결과(Fig. 3-e)  $\alpha$ - $\text{U}_3\text{O}_8$ 으로 밝혀졌다. 이후  $800^\circ\text{C}$  까지 온도 증가에 대해 상변화는 발견되지 않았다.  $\text{CO}_2$  분위기가 사용되었을 때 발열 피크는  $423^\circ\text{C}$  에서 시작하여  $445^\circ\text{C}$  에서 최대 피크를 이루고 다시  $500^\circ\text{C}$  에서 흡열 피크가 나타나며  $545^\circ\text{C}$  에서 최소 피크를 형성한다. 흡열 및 발열과정을 거친 각 시료를 X-ray 분석 결과 발열반응후의 시료는  $\alpha$ - $\text{UO}_3$  (Fig. 3-d 참조)이고 흡열반응후는  $\alpha$ - $\text{U}_3\text{O}_8$ 이었다.  $\alpha$ - $\text{UO}_3$ 의 X-ray 피크의 강도를 보면 질소 분위기 때보다 탄산가스 분위기가 다소 약하게 발달되어 있는데 이는 다음에 설명될  $\alpha$ - $\text{UO}_3$ 에 잔존하는 잔류물질의 양으로부터 쉽게 이해할 수 있다.

수소 100% 분위기에서 열분석 결과를 보면  $300^\circ\text{C}$  이상에서 두 개의 전형적인 발열피크가 일어나는데 첫 번째 피크는  $400^\circ\text{C}$  에서 발생하고  $410^\circ\text{C}$  에서 최대 피크를 이룬다. 첫 번째 발열과정에서 얻어진 시료는 X-ray 분석결과  $\alpha$ - $\text{U}_3\text{O}_8$ 으로 판명되었고 두 번째 발열피크는  $440^\circ\text{C}$  에서 발생되어  $480^\circ\text{C}$  에서 피크를 이루며 분석 결과  $\text{UO}_2$ (Fig. 3-f)로 판명되었다. 그러나 수소농도비를

**Fig. 4.** DTA curves in hydrogen atmospheres of different concentration**Table 2.** On-set and peak temperatures for the formations of  $\alpha$ - $\text{UO}_3$ ,  $\alpha$ - $\text{U}_3\text{O}_8$  and  $\text{UO}_2$  according to  $\text{H}_2$  partial pressures

$\frac{\text{H}_2}{\text{H}_2 + \text{N}_2}$ , vol %	$\alpha$ - $\text{UO}_3$	$\alpha$ - $\text{U}_3\text{O}_8$	$\text{UO}_2$
5	a) 425/b) 445	480/525	560/640
10	420/440	*/485	505/575
20	415/440	*/480	480/535
50	400/442	*/472	470/520
100	400/425	*/450	450/488

(unit: °C)  
\* not determined, (a) on-set temperature, (b) peak temperature

변화시키면 Fig. 4에서 보는 바와 같이 다양한 변화를 얻을 수 있고 수소농도비에 따른 상생성 및 피크온도는 Table 2에 정리되었다.

수소농도( $\text{H}_2/\text{H}_2 + \text{N}_2$ )의 비를 50%로 낮추면  $\alpha$ - $\text{U}_3\text{O}_8$ 이 제조되는 첫 번째 발열피크는 넓어지기 시작하며 수소농도 20%에서는 이 피크는 두 개 이상으로 되어 있음을 알 수 있게 하고 수소농도 10%에서는 피크는 둘로 나누어지며 수소농도 5%에서는 완전히 분리된 두 피크를 얻게 된다. 분리된 두 피크중 앞쪽 발열과정에서 얻어진 시료를 X-ray 분석 결과  $\alpha$ - $\text{UO}_3$ 로 판명되었고 뒤쪽 발열과정에서 얻어진 시료를 역시 X-ray로 분석 결과  $\alpha$ - $\text{U}_3\text{O}_8$ 으로 판명되었다. 지금까지 수소분위기에서는  $\alpha$ - $\text{UO}_3$ 가 존재하지 않는 것으로 알려져 있었으나 [6], 분위기에 관계없이 A- $\text{UO}_3$ 는 필히  $\alpha$ - $\text{UO}_3$ 로 결정

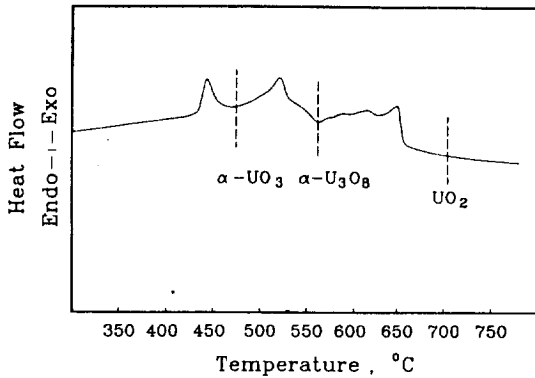


Fig. 5. DTA curves in 5% hydrogen atmosphere.

화가 먼저 일어난 다음  $\alpha$ - $\text{U}_3\text{O}_8$ 으로 상변화가 일어나고 수소 분위기의 경우 440°C 부터 다시 환원되어  $\text{UO}_2$ 까지 변화가 되는 것을 확인할 수 있다. 그러나 수소농도가 낮을수록  $\text{U}_3\text{O}_8$  생성이나  $\text{UO}_2$  생성반응시 DTA 곡선을 보면(Fig. 5 참조) 매우 비대칭적으로 나타난다. 특히 수소농도 5% 일 때  $\alpha$ - $\text{U}_3\text{O}_8$ 이나  $\text{UO}_2$  생성시 중간체들이 존재할 가능성을 보다 쉽게 예측할 수 있다.  $\gamma$ - $\text{UO}_3$ 의 환원반응 연구의 경우  $\text{U}_3\text{O}_8$ 과  $\text{UO}_2$ 로 환원되어 가는 과정에서 X-ray에 의해 다양한 중간체( $\beta$ - $\text{U}_3\text{O}_8$ ,  $\alpha$ - $\text{U}_3\text{O}_8$ ,  $\text{UO}_{2+x}$ ,  $\text{UO}_2$  등)가 발견되었다고 보고되고 있다[15]. 그러나 본 연구에서는 중간체들을 분리하지는 못했다.

일반적으로 ADU는 A- $\text{UO}_3$ 로 열분해된 다음  $\beta$ - $\text{UO}_3$ 로 결정화되고 자체 환원되면  $\beta$ - $\text{U}_3\text{O}_8$  상으로 변화되며[16], UN 용액을 탈질화(denitration)할 경우 역시 저온에서 열분해된 A- $\text{UO}_3$ 는  $\gamma$ - $\text{UO}_3$ 로 결정화가 되는 것으로 알려져 있으나[17], 앞서 밝혀진 바와 같이 AUC의 경우는 A- $\text{UO}_3$ ,  $\alpha$ - $\text{UO}_3$ ,  $\alpha$ - $\text{U}_3\text{O}_8$ 으로 열분해 및 자체 환원되고 수소분위기의 경우 최종적으로  $\text{UO}_2$ 로 환원된다. 이것은 결국 최종 생성물인 입방체(cubic) 결정구조의  $\text{UO}_2$ 를 제조하는 과정은 출발물질에 따라 상당히 다른 결정구조를 가지는 중간체들이 존재함을 알 수 있다.

### 3-2. 분위기가 무게 감량에 미치는 영향

각 분위기에 따른 무게 감량에 관한 TG 곡선들을 Fig. 6에 나타내었고, 온도에 따라  $\text{UO}_3$ 에 잔존하는 잔류물의 양은 Table 3에 나타내었다. 먼저 TG곡선을 보면 모든 분위기에서 300°C 까지 급격한 감소가 나타나고 질소와 탄산가스 분위기는 500°C 에서 다시 약간의 무게감량을 보이며 수소 분위기의 경우 두 차례에 걸쳐 적은 양의 무게 감량이 계속되어진다. 이는 앞서 설명한 DTA 곡선으로부터 상변화 현상 해석과 일치하고 있다. 그러나 분위기에 관계없이 1차 열분해가 거의 종료된 것으로

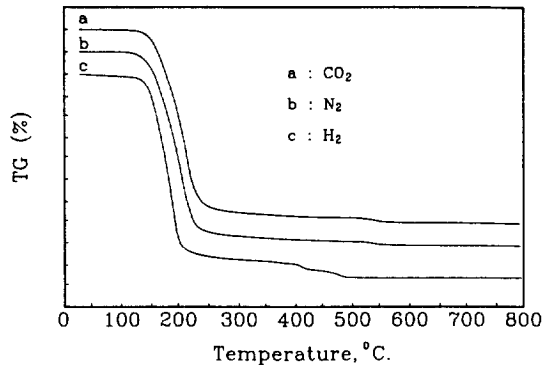


Fig. 6. TG curves of thermal decomposition of AUC in different atmospheres.

Tic mark spacing for ordinate is 5 wt%. Each curve should start at 0 wt%.

Table 3. Residual quantity in  $\text{UO}_3$  particles with different atmospheres and temperatures

(unit: wt%, g-residue/g- $\text{UO}_3$ )

Temp., °C	300	400	500
Atmosphere			
$\text{N}_2$	0.031	0.014	0.0053
$\text{CO}_2$	0.038	0.018	0.0103
$\text{H}_2$	0.031	0.008	-

판단되는 300°C 에서 무게 감량을 보면 이론 무게 감량을 45.2 wt%로 볼 때 분위기 별로 3-4 wt% 정도는 완전히 열분해되지 않고  $\text{UO}_3$ 내 잔류물로 남아 있음을 알 수 있다. 특히 분위기 가스로 탄산가스가 사용되었을 경우 질소나 수소 분위기 때보다 많은 잔류 물질을 함유하고 있고, DTA나 TG 곡선을 보면  $\text{CO}_2$  분위기 때가 비교적 높은 온도에서 열분해가 일어나고 있는데 이것은 열분해되는 물질의 구성물질중 하나가 분위기 가스로 사용되면 열분해 속도가 낮아지고 보다 높은 온도에서 열분해되는 현상으로 생각할 수 있다[18].

한편, 열분해된  $\text{UO}_3$ 에 잔류하고 있는 물질들의 주 성분은 탄소 및 질소 화합물과  $\text{H}_2\text{O}$ 로 알려져 있다[19]. 특히 열분해 생성물인  $\text{H}_2\text{O}$ 는  $\text{UO}_3$ 에 재흡수되어  $\text{UO}_3(\text{H}_2\text{O})_x$ 를 형성하는 것으로 IR 분석 결과 확인되었다[14]. 일반적으로 300°C 에서는 분위기와 관계없이 열분해 생성물인 우라늄 산화물은  $\text{UO}_3(\text{H}_2\text{O})_{0.4}$ 를 구성하고 있고, 그 외 잔류 물질은 소량의 탄소와 질소 화합물로 구성된 것으로 보고되고 있다[19]. 그러므로 300°C 열분해후  $\text{UO}_3$  1 mole에 0.4 mole의  $\text{H}_2\text{O}$ 가 수화되어 있다면 본 연구에서 분위기에 따라 얻어지는 질소와 탄소화합물의 절대 잔류량은(수소의 경우 <0.5 wt%, 탄산가스의 경우

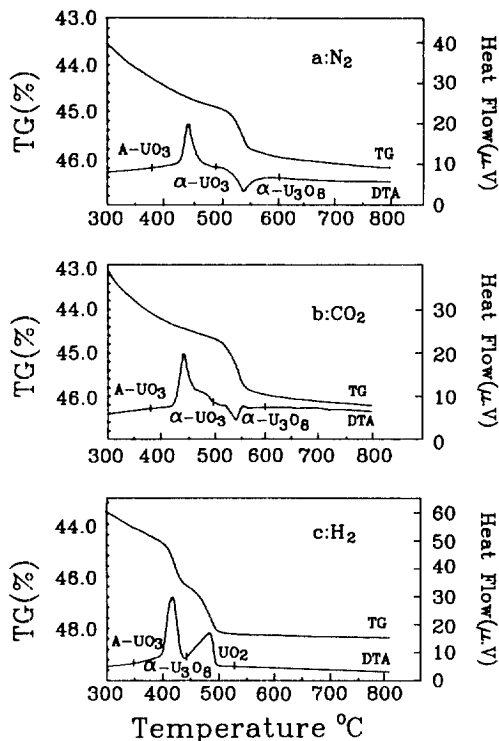


Fig. 7. TG and DTA curves in different atmospheres.

<1.4 wt%, 질소의 경우는 수소 때와 같다) 분위기에 관계없이 최고 1.4 wt% 이하이지만 탄산가스의 경우가 수소나 질소 때보다 잔류량이 3배 정도 높게 나타나고 있다.

다시 300°C 이상에서 분위기에 따른 TG-DTA곡선(Fig. 7 참조)을 보면 분위기에 관계없이 계속적으로 무게 감량이 나타나고 있으며 무정형에서 결정형  $\alpha$ - $\text{UO}_3$ 로 결정화되는 과정에서도 그 현상은 이어지고 있다. 이는 앞서 언급했듯이 A- $\text{UO}_3$ 의 잔류물질의 주종은 수분이고 또한 400°C 이상에서 잔류물질중에 질소나 탄소 화합물은 거의 발견되지 않기 때문에[6] 이 수분은  $\text{UO}_3$ 에 흡착되어  $\text{UO}_3(\text{H}_2\text{O})_x$ 를 형성하고 있으며, 온도가 증가함에 따라 탈수(dehydration) 반응이 계속되기 때문에 무게 감량이 계속적으로 지속된다. 본 연구에서 A- $\text{UO}_3$ 가  $\alpha$ - $\text{UO}_3$ 로 결정화될 때 분위기에 관계없이 400-430°C에서 결정화가 일어나며, 이 때 A- $\text{UO}_3$ 에 수화된 상태는  $\text{UO}_3(\text{H}_2\text{O})_x$  ( $x < 0.2$ )으로 TG로부터 계산(Table 3 참조)에 의해 예측할 수 있다. 이것은 이전에 발표된 Haelldahl과 Nygren의 결과[6]와 유사하다. 그러므로 무정형  $\text{UO}_3$ 가 결정형  $\alpha$ - $\text{UO}_3$ 로 상전이가 일어나기 위해서는 아마도  $x$ 가 0.2 이하로 탈수되어야 할 것으로 판단된다. 이와 같은 무게 감량 현상은  $\alpha$ - $\text{U}_3\text{O}_8$  생성까지

계속 이어지며, 본 연구에서 질소나 탄산가스 분위기의 경우  $\alpha$ - $\text{U}_3\text{O}_8$  상이 나타나기 시작하는 500°C 부근에서  $\alpha$ - $\text{UO}_3$ 의 조성을 보면  $\text{UO}_3(\text{H}_2\text{O})_x$  ( $x < 0.16$ )의 조성비를 갖는 것임을 TG로부터 예측할 수 있다. 이에 반해 수소 분위기에서는 500°C에서 TG 결과로부터 전혀 잔류물이 없음을 확인할 수 있다.

### 3-3. 환원 반응 기구

Table 1에서 보는 바와 같이 수소 100% 때를 제외하고  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2$  분위기에서 분위기에 관계없이  $\alpha$ - $\text{UO}_3$ 가 생성되는 온도는 거의 425°C 부근이고 445°C에서 피크 온도를 나타낸다. 즉, 일정한 온도에서  $\alpha$ - $\text{UO}_3$ 가 생성되는데 반해  $\alpha$ - $\text{U}_3\text{O}_8$  생성의 경우  $\text{CO}_2$ 나  $\text{N}_2$  분위기보다  $\text{H}_2$  5% 분위기 때  $\alpha$ - $\text{U}_3\text{O}_8$  생성 및 피크 온도가 낮고 이와 같은 현상은 다음과 같이 설명될 수 있다.

$\text{CO}_2$ 나  $\text{N}_2$  분위기에서  $\text{UO}_3$ 는  $\text{U}_3\text{O}_8$ 과 다음과 같이 평형관계에 있다.



$\text{UO}_3$  기지(matrix)내에서 온도에 따른 산소의 분해압은 다음과 같다[20].

$$\log P_{\text{O}_2}(\text{mmHg}) = \frac{-12,338}{T} + 16.192$$

온도가 증가할수록  $\text{UO}_3$  기지내 산소의 분해 압력이 급속히 증가하면서  $\text{UO}_3$ 는  $\text{U}_3\text{O}_8$ 으로 자체 환원이 일어난다. 이와 반대로 산소 분위기의 경우 질소나 탄산가스 분위기보다 100°C 이상 높은 온도에서  $\alpha$ - $\text{UO}_3$ 가  $\alpha$ - $\text{U}_3\text{O}_8$ 으로 분해되기 시작한다[6, 21]. 그러나 수소 분위기의 경우  $\alpha$ - $\text{UO}_3$ 의 표면에 수소 흡착에 의해 표면반응이 일어나기 때문에  $\alpha$ - $\text{U}_3\text{O}_8$  생성 온도가  $\text{CO}_2$ 나  $\text{N}_2$  분위기보다 낮은 것으로 판단된다.

이것은 반응식 (1)에서 보는 바와 같이  $\text{UO}_3$ 와  $\text{U}_3\text{O}_8$ 의 평형 관계로 발생된 잉여 산소는  $\text{U}_3\text{O}_8$ 의 격자 틈새(interstitial site)에 존재하게 될 것으로 판단되고 우라늄 산화물 표면에 흡착된 수소가 틈새 산소를 계속적으로 제거시켜 주므로서 산화물 입자의 내부에서부터 표면까지 틈새 산소는 벌크확산(bulk diffusion)되며[22, 23], 특히 수소농도가 증가할수록 입자내의 산소 확산속도가 증가하여  $\text{UO}_3$ 가  $\text{U}_3\text{O}_8$ 으로의 분해속도가 빨라지게 되는 것으로 판단된다. 이런 이유로 해서 수소농도가 증가할 경우 더욱 더 낮은 온도에서  $\text{U}_3\text{O}_8$ 이 생성된다고 해석할 수 있다. 이와 같은 현상은  $\text{UO}_2$  생성시에도 마찬가지로 적용되며 Table 2를 보면 보다 잘 이해할 수 있다. 그러므로 수소 분위기에서는  $\alpha$ - $\text{UO}_3$ 로부터  $\alpha$ - $\text{U}_3\text{O}_8$  및  $\text{UO}_2$  생성시 생성온도는 수소 분압에 비례한다. 이것은 결국

**Table 4. Heat of phase change according to various atmospheres**

(unit: KJ/g-U)

Phase Atmosphere	AUC→ A-UO <sub>3</sub>	A-UO <sub>3</sub> → α-UO <sub>3</sub>	α-UO <sub>3</sub> → α-U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	α-U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> → UO <sub>2</sub>
H <sub>2</sub> (100%)	3.2		0.24	0.24
H <sub>2</sub> (5%)	-	0.05	0.20	0.24
N <sub>2</sub>	3.1	0.05	-0.025	-
CO <sub>2</sub>	2.2	0.06	-0.030	-

U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> 및 UO<sub>2</sub> 생성속도가 수소 분압에 비례하는 것으로 Y-UO<sub>3</sub>의 환원 반응 연구[24]에서도 유사한 결과를 보여준 바 있다.

### 3-4. 반응열

AUC가 열분해되고 UO<sub>2</sub>까지 환원되는 과정에서 각 분위기에 따라 상 변화가 일어날 때의 반응열은 Table 4와 같다. 이 때 반응열 계산에 사용된 감도계수는 상 변화 피크온도를 기준하여 각 분위기 별로 Fig. 1로부터 취하였다. 우선 AUC에서 A-UO<sub>3</sub>까지의 흡열반응을 보면 CO<sub>2</sub>의 분위기 때가 질소나 수소 분위기 때의 흡열반응보다 30% 정도 작다. 이러한 현상은 1차적으로 분해성 물질(NH<sub>3</sub>, CO<sub>2</sub>)의 잔류량과 비교해 볼 수 있는데 CO<sub>2</sub> 분위기 때가 질소나 수소 분위기 때보다 300°C를 기준할 때 분해성 물질의 잔류량이 3배 정도 큰 것으로부터 흡열반응을 정성적으로 설명할 수 있으나 정량적 관점에서 30% 정도 적은 반응열을 잔류량과 직접 관계를 맺기에는 잔류물질의 절대량이 너무 적다. 따라서 본 실험을 통해서 반응열이 차이가 나는 이유를 분명하게는 확인할 수 없었다.

300°C 이상에서 A-UO<sub>3</sub>가 α-UO<sub>3</sub>로 결정화되는 단계는 무정형에서 사방정계(orthorhombic) 구조로의 결정화로 인한 발열반응으로 나타나고 있는데 특히 수소 100% 분위기에서는 α-UO<sub>3</sub>와 α-U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> 생성이 서로 혼재되어 있기 때문에 수소 5%에서 볼 때 질소와 탄산 가스 분위기 때와 마찬가지로 발열반응은 0.05 KJ/g-U으로 분위기에 관계없이 A-UO<sub>3</sub>에서 α-UO<sub>3</sub> 생성반응열은 거의 일정하다. 그리고 α-UO<sub>3</sub>에서 α-U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> 생성 과정을 보면 질소와 탄산가스 분위기 때는 0.025 KJ/g-U으로 흡열반응인데 비해 수소 5% 분위기의 경우 0.20 KJ/g-U 만큼 발열반응으로 나타났고, 수소 100% 경우를 보면 0.24 KJ/g-U으로 역시 발열반응인데 이는 수소 5% 때의 α-UO<sub>3</sub>생성과 α-U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> 생성의 발열반응열을 합친 것과 같다.

한편 α-UO<sub>3</sub>에서 α-U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> 생성 과정을 보면 질소와 탄산가스 분위기에는 반응식 (1)에서 보는 바와 같이 산

소의 해리로 인한 자체 환원의 과정에 의해 흡열반응으로 나타나지만 수소분위기의 경우 α-UO<sub>3</sub> 표면에서 산소와 수소의 표면 반응으로 인한 H<sub>2</sub>O 생성때문에 발열반응으로 나타난 것으로 판단된다. 그러므로 수소 분위기에서 α-UO<sub>3</sub>에서 α-U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>으로의 반응 과정을 보면 α-UO<sub>3</sub>에서 산소가 분해되고 다시 표면에서 수소와의 반응을 고려하면 실제 수소에 의한 반응열은 0.025 KJ/g-U임을 알 수 있다. 끝으로 α-U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>에서 UO<sub>2</sub>로의 반응은 발열반응으로 반응열은 0.24 KJ/g-U이다.

## 4. 결 론

원자력발전소용 핵연료 중간 생성물인 AUC를 다양한 분위기에서 열분해 및 환원반응시킨 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) AUC는 300°C 이하에서 CO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O를 방출시키면서 사용된 분위기에 관계없이 무정형 UO<sub>3</sub>로 열분해되었고 온도를 증가시키면 무정형 UO<sub>3</sub>는 필히 α-UO<sub>3</sub>, α-U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>을 거치며 수소 분위기의 경우 최종 생성물인 UO<sub>2</sub>까지 환원되었다.

(2) 무정형 UO<sub>3</sub>가 α-UO<sub>3</sub>로 결정화되기 전 무정형 UO<sub>3</sub>의 수화 상태는 분위기에 관계없이 최고 UO<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>0.2</sub>를 나타내고, 질소 및 탄산가스 분위기에서 α-U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>가 생성되는 500°C에서는 UO<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>0.16</sub> 조성비를 갖는 것으로 확인되었다.

(3) 사용된 분위기는 α-UO<sub>3</sub>에서 α-U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> 환원반응에 영향을 주며 특히 수소 분위기가 사용되었을 경우 낮은 온도에서 환원반응이 일어나고 또한 α-U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> 및 UO<sub>2</sub> 생성온도는 수소 농도에 반비례하였다.

(4) 각 분위기에 따라 AUC에서 UO<sub>2</sub>까지 반응되는 과정에서 얻어지는 중간체들의 생성 반응열이 제시되었다.

## 참고문헌

- Assmann, H. and Becker, M.: *Trans. Am. Nucl. Soc.*, **31**, 147(1979).
- Assmann, H. and Doerr, W.: "Ceramic Powders", edited by P. Vincenzini, Elsevier Scientific Pub. Co., p. 707, 1983.
- Choi, C. S., Park, J. H., Kim, E. H., Shin, H. S. and Chang, I. S.: *J. Nuclear Materials*, **153**, 148(1988).
- Struart, W. I. and Whately, T. L.: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **31**, 1639(1969).
- Sato, T. and Shiota, S.: *J. Thermal Analysis*, **30**, 107(1985).
- Haelldahl, L. and Nygren, M.: *J. Nuclear Materials*,

- 138, 99(1986).
7. Blazek, A.: "Thermal Analysis", Van Nostrand Reinhold Co., (1972).
8. 장인순, 박진호, 김응호: "핵연료 개발" KAERI/RR-1005/90, 과학 기술처(1991).
9. Woo, M. S., Kim, E. H., Park, J. J., Park, J. H. and Chang, I. S.: Proceedings of Korea Nuclear Society, Spring Meeting, Tae-Jon, May, 393(1991).
10. Sato, T., Ozawa, F. and Shiota, S.: *Thermochimica Acta*, **88**, 313(1985).
11. Cordfunke, E. H. P. and van der Giessen, A. A.: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **25**, 553(1963).
12. Hoekstra, H. R. and Siegel, S.: Proceeding of the 2nd U.N. Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva, **28**, 231(1958).
13. Kim, E. H., Choi, C. S. and Park, J. H.: Unpublished Work.
14. Baran and Vosecek, M.: *Thermochimica Acta*, **122**, 261(1987).
15. Notz, K. J., Huntington, C. W. and Burkhardt, W.: *I & EC Process Design and Development*, **1**, 213 (1962).
16. EL-Fe Key, S. A., Khilla, M. A. and Rofail, N. H.: *Radiochemical Acta*, **37**, 153(1984).
17. Cordfunke, E. H. P. and Westrum Jr, E. F.: *Thermochimica Acta*, **124**, 285(1988).
18. Criado, J. M., Gonzalez, M. and Macias, M.: *Thermochimica Acta*, **133**, 31(1987).
19. Haelldahl, L. and Nygren, M.: *Thermochimica Acta*, **95**, 389(1985).
20. Cordfunke, E. H. P.: "The Chemistry of Uranium", Elsevier Pub. Co.(1969).
21. Kim, E. H., Choi, C. S. and Park, J. H.: Unpublished Work.
22. Olander, D. R. and Dooley, D. F.: *J. Nuclear Materials*, 237(1986).
23. Abrefah, J., Dooley, D. F. and Olander, D. R.: *J. Phys. Chem.*, **94**, 1937(1990).
24. Le Page, A. H. and Fane, A. G.: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **36**, 87(1974).