

암모니움 우라네이트의 열분해 및 환원반응

김응호 · 권상운 · 정지영 · 박진호 · 황성태 · 장인순 · 최청송*

한국원자력연구소

*서강대학교 화학공학과

(1993년 6월 9일 접수, 1993년 8월 19일 채택)

Thermal Decomposition and Reduction of Ammonium Uranate

Eung-Ho Kim, Sang-Woon Kwon, Ji-Young Jeong, Jin-Ho Park,
Sung-Tai Hwang, In-Soon Chang and Cheong-Song Choi*

Korea Atomic Energy Research Institute

*Dept. of Chem. Eng., Sogang University

(Received 9 June 1993; accepted 19 August 1993)

요 약

$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 용액과 NH_4OH 용액으로부터 제조된 암모니움 우라네이트(AU)를 TG-DTA 상에서 질소 및 수소 분위기 아래 열분해 및 환원시켰다. AU의 열분해 및 환원과정중 생성된 중간상들을 X-ray와 IR을 이용하여 조사하였다. 본 연구에서 제조한 AU는 Cordfunke[7]가 분류한 AU의 네 가지 형태중 AU II와 AU III의 혼합물로 구성되어 있고, 질소와 수소 분위기에서 다음 메카니즘에 의해 열분해된다. $\text{AU III/II} \rightarrow \text{AU II} \rightarrow \text{AU I} \rightarrow \text{A-UO}_3 \rightarrow \beta\text{-UO}_3 \rightarrow \alpha\text{-U}_3\text{O}_8$. 또 열분해 생성된 $\alpha\text{-U}_3\text{O}_8$ 는 수소 분위기에서 U_4O_9 를 거쳐 UO_2 로 전환된다. 본 연구의 결과를 발표된 다른 결과들과 비교하였으며, 나이트레이트 이온이 AU의 열분해에 미치는 영향도 논의하였다.

Abstract—Ammonium uranate(AU), prepared by the reaction of $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ solution with NH_4OH , was thermally decomposed and reduced in a TG-DTA unit in nitrogen and hydrogen atmospheres. Various intermediate phases produced during the thermal decomposition and reduction processes of AU have been investigated by X-ray analysis and infrared spectroscopy. It was found that AU was a mixture of AU II and AU III classified by Cordfunke[7], and thermally decomposed in both nitrogen and hydrogen atmospheres as the following mechanism: $\text{AU III/II} \rightarrow \text{AU II} \rightarrow \text{AU I} \rightarrow \text{A-UO}_3 \rightarrow \beta\text{-UO}_3 \rightarrow \alpha\text{-U}_3\text{O}_8$. In the hydrogen atmosphere, $\alpha\text{-U}_3\text{O}_8$ was converted into UO_2 via U_4O_9 phase. The obtained results were compared with the published data, and the effect of nitrate ion on the thermal decomposition of AU was determined in the present study.

1. 서 론

핵연료 UO_2 분말을 제조하는 습식공정중의 하나인 AU(ammonium uranate) 공정(일반적으로 ADU 공정으로 알려져 있음)은 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 용액이나 UF_6 에서 1차 AU 침전물을 만들고 이를 여과시킨 후 회전식 킬른에서

배소 환원시켜 핵연료 분말을 제조한다[1].

그러나 AU 공정은 공정제어와 분말 취급이 어렵고 침전 슬러리가 thixotropic한 성질을 지니고 있는 까닭에 슬러리의 이동 등이 어렵다. 또한 AU 입자가 매우 미세하여 입자들의 비표면적이 크고 이로 인해 공정 부산물인 나이트레이트나 불소 같은 불순물이 흡착되어

Table 1. Chemical composition and structure of each AU type.

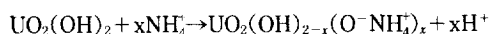
Nomenclature	Formula	Weight %			Lattice structure
		UO ₃	NH ₃	H ₂ O	
AU I	UO ₃ 2H ₂ O	88.80		11.20	orthorhombic
AU II	3UO ₃ NH ₃ 5H ₂ O	88.91	1.76	9.33	"
AU III	2UO ₃ NH ₃ 3H ₂ O	88.96	2.64	8.40	hexagonal
AU IV	3UO ₃ 2NH ₃ 4H ₂ O	89.00	3.53	7.47	"

분말 특성에 나쁜 영향을 준다. 따라서 '60년대부터 AU 공정이 지니는 문제점을 해결하기 위해 영국, 미국, 독일 및 프랑스 등으로부터 경수로(LWR, Light Water Reactor) 연료를 위한 건식공정이 연구 개발되었다[1, 2]. 한편 이와는 별도로, 독일에서는 습식공정으로 종전에 AU 공정이 지니고 있는 공정상의 단점과 특히 일련의 분말 처리 공정을 간편화시켜 주는 AUC 공정이 개발되었다[1-3]. 이에 따라 AU 공정은 경수로 핵연료 제조로서는 계속 감소 추세에 있고, '70년대 상용화된 AUC 공정과 건식공정에 의한 핵연료 분말제조는 계속 증가추세에 있다.

그러나 '80년대부터 캐나다를 중심으로 AU 공정으로 제조한 UO₂분말을 이용해서 고밀도 소결체를 제조할 수 있게 되어 중수로 핵연료 주기의 경제성이 향상되었다. 따라서 AU 공정은 공정의 개선을 통해 중수로 핵연료 분말제조 공정으로 다시 관심을 받고 있다[4].

현재 국내에서는 중수로형 원자력 발전소를 2기(가동 1기, 건설중 1기) 보유하고 있기 때문에 분말 특성이 향상된 UO₂ 분말 공급은 대단히 중요하다.

AU제조에 관한 연구들을 보면 AU의 경우 UO₂(NO₃)₂ 용액과 암모니아에 의해 제조된 침전물이 초기에는 간단히 ADU(Ammonium Diuranate, (NH₄)₂U₂O₇)로 인식되었으나[5], 보다 더 복잡한 화합물로 구성된 것으로 추측하게 되었다[6]. 그러나 NH₃-UO₃-H₂O계에 관한 정량적이고 체계적인 연구는 1962년 Cordfunke[7]와 1963년 Debets와 Loopstra[8]에 의해 수행되었으며, 이들의 결과를 Table 1에 정리하였다. 우선 이들의 연구 결과를 보면 pH에 따라 열역학적으로 안정한 4가지의 화합물이 생겨남을 밝혔으며, 그 일반식은 UO₃xNH₃(2-x)H₂O로서 UO₃ 1 mole에 대해 NH₃와 H₂O를 합해서 2 mole이 결합되고, pH가 증가할수록 x가 증가한다고 하였다. 그러나 1969년 Stuart와 Whateley[9]는 이전의 연구결과들과는 달리, AU가 다음과 같은 반응으로 제조됨을 TG/DTA/IR로 확인하였다.



또 열역학적으로 안정한 네 가지의 단일상이 존재하는

화합물이 아닌 pH에 따라 다양한 연속적 단일상이 존재하는, 즉 zeolytic 특성을 지니는 것으로 보고하였다.

지금까지 AU의 열분해 및 환원반응에 관한 많은 연구가 수행되었다[10-15]. AU는 UO₃로 열분해되고 U₃O₈으로 자체 환원되어 수소 분위기에서 UO₂로 최종 환원되는 경로를 가지고 있음이 밝혀졌다.

일반적으로 압분체의 소결성은 분말 특성에 상당한 영향을 받는 것으로 알려져 있고 다시 분말 특성은 precursor가 최종 UO₂로 열분해되고 환원되는 과정에서 대부분 제어된다고 보고되고 있다[16]. 그러므로 열분해 및 환원반응 경로를 규명하는 것은 대단히 중요하며, 이로 인해 AU의 열분해 및 환원반응에 관해 '50년대부터 많은 연구가 수행되어 왔다. 그러나 앞서 언급된 것처럼 열분해 및 환원반응에 대한 개략적 반응 경로에 비해 실제 반응 경로는 매우 복잡하고, 반응과정중 다양한 중간체가 복합적으로 형성된다. 최근까지의 많은 연구 결과에도 불구하고 반응경로가 일치하지 않으며, 서로 다른 여러 경로가 제시되어 왔다.

본 연구에서는 AU 공정을 재조명하고 분말 특성이 향상된 UO₂-ex AU분말을 제조할 수 있는 공정 기초 자료를 얻는데 목표가 있으며, 이를 위해 TG/DTA/X-ray/IR을 이용하여 AU가 열분해되고 환원되는 과정에서 생성되는 중간체들과 반응기구들을 보다 자세히 규명하고 이전에 발표된 결과들과 비교하였다.

2. 실험

2-1. 시료

AU제조에는 한국원자력연구소의 변환시설에서 제조된 자유산도 1 N, 우라늄 농도 130 g/liter인 우라닐 나이트레이트 용액과, 28% NH₄OH 수용액(GR급)이 사용되었다.

2-2. AU제조

AU제조에는 직경 50 mm, 높이 100 mm의 pyrex 반응기가 이용되었으며, 온도조절을 위해 물 순환용 자켓을 설치하였다. 또한 반응기 내부의 온도 감시 및 pH 조절을 위해 열전대와 pH미터 전극을 각각 반응기내에 도입하였고, 반응용액의 교반에는 마그네틱교반기를 이용하였다.

UN용액 약 100 ml에 NH₄OH 수용액을 정해진 pH에 도달할 때까지 첨가시키고, 2시간 정도 숙성시켰다. 그 후 여과하여 고형분만을 얻은 뒤 순수한 물로 재슬러리화시켜 다시 여과하는 단계를 반복하여 NH₄OH, NH₄-NO₃ 등의 불순물을 제거시켰으며, 오븐에 건조시켜서 AU분말을 얻었다.

Table 2. Comparison of IR data for AU with previous works

Experimental	Stuart[13]	Sato et al.[15]	Remarks
3500 vs.b	3460	3500	stretching vibration of hydroxyl group
3200 vs.b	3200	3300	stretching vibration of NH_4^+
3015 sh			stretching vibration of NH_4^+ [25]
1630 s.m	1620	1630	bending vibration of hydroxyl group
1410 ws	1410	1420	bending vibration of NH_4^+
1390 vs.sp			vibrational band of NO_3^- in NH_4NO_3 [21]
1360 wsh			vibrational band of NO_3^- in NH_4NO_3 [21]
1300 w			vibrational band of NO_3^- in NH_4NO_3 [21]
920 vs	915	920	asymmetric vibration of UO_2^{++}

s: strong, m: medium, w: weak, sh: shoulder, v: very, b: broad and sp: sharp

2-3. AU의 열분해 및 환원

열분석에서 사용된 시료의 양은 50 mg, 분위기 가스는 수소와 질소 가스였고, 유량은 50 ml/min, 가열온도는 10°C/min, 상온에서 800°C까지의 온도 범위로 조절하였다. AU가 열분해되어 최종 UO_2 로 환원되는 과정의 메커니즘을 알아보기 위하여, 시료를 수소 및 질소 분위기하에서 일정 온도까지만 열분해시킨 후, 다시 상온까지 냉각시키고 IR 및 X-ray 분석을 하였다.

2-4. 시료분석

제조된 AU중 우라늄 농도는 titrator(Metrohm 672, Swiss), 질소 총량은 Kjeldahl 방법, 그리고 나이트레이트 함량은 나이트레이트 측정용 전극(pH-millivolt meter 611/Orion, USA)을 이용하여 결정하였다. X-ray 분석에서는 10-70°C의 범위에서 2θ 값을 변화시켰고, Cu target을 이용하였다(Rigaku Max/3D).

IR 분석에서는 KBr에 희석시킨 pellet형태로 시료를 제조하여, 600-4000 cm^{-1} 의 범위에서 측정하였다(Beckmann IR 4230).

3. 결과 및 고찰

3-1. AU(ammonium uranate)의 성분과 구조

50°C, pH 8.5에서 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 용액에 NH_4OH 를 반응시켜 얻어진 침전물에 대한 IR 분석결과를 Table 2에 나타내었다. 암모니움과 OH 및 우라닐기들의 존재를 보여주는 흡수 띠들이 나타났으며, 이를 이전에 발표된 결과들[13, 15]과 비교했을 때 차이가 없다. 따라서 본 연구에서 제조된 침전물도 암모니움 우라네이트로 규정지을 수 있다. 단지 이전 연구결과에서는 볼 수 없었던 나이트레이트의 존재를 확인할 수 있는 크고 작은 여러 흡수 띠들을 관찰할 수 있었다.

제조된 AU의 정량적 관계를 보여주는 화학분석결과는 Table 3과 같다. TG결과에 대해서는 나중에 자세히

Table 3. Chemical composition of ammonium uranates (wt%)

UO_3	NH_3	H_2O	NO_3	wt loss in decomposition	
				N_2	H_2
88.6	1.9	9	0.5	12.85	16.53

설명되겠지만 우선 무게 감량 결과를 보면 질소분위기에서 800°C까지 열처리시킨 후 무게 감량이 12.85%가 발생하였다. 수소 분위기의 경우 16.53%의 무게 감량이 있었으며, 이들의 최종 화합물이 각각 U_3O_8 과 UO_2 로 확인되었기 때문에 우라늄 산화물에 관해 이를 역으로 계산하여 보면 AU내에 존재하는 UO_3 는 88.9 wt%이고 그밖에 11.1 wt%가 휘발성 물질임을 알 수 있다. 이와 같은 결과는 Table 3에 나타나 있는 화학분석결과와 매우 유사하다.

본 연구에서 제조한 AU는 앞서 언급된 Stuart[13]의 IR결과로 잘 설명되지만, AU의 열분해 등에 의한 결정구조 변화를 보다 일관성있게 표현하기 위해 Cordfunke[7]가 제시한 AU의 분류법을 이용하였다.

Cordfunke[7]는 AU가 용액의 pH에 따라 다양한 화학성분을 지니는 것으로 보고하였는데, 일반식은 $\text{UO}_3 \cdot x\text{NH}_3(2-x)\text{H}_2\text{O}$ 로써 AU가 제조되는 pH가 높을수록 NH_3 의 incorporation정도가 커지는 것으로 밝혔다. 그러므로 Table 1에서 처럼 본 실험의 화학분석결과 구성 성분의 무게비는 AU II와 AU III사이에 있음을 알 수 있다. 다시 말해 NH_3 의 구성비율이 2.1%이기 때문에 AU II구조에 보다 가까운 것으로 판단된다.

본 연구에서 제조된 AU의 결정성분 분석을 위한 X-ray 결과는 Table 4와 같다. Debets와 Loopstra[8]에 의해 보고된, AU I, II, III 및 IV 구조들의 X-ray 결과와 비교하였다. X-ray결과를 보면 주요 피크는 AU II구조를 보인다. 단지 d-spacing이 적을수록, 즉 2θ 값이 증가할수록 AU III구조를 확인할 수 있지만, 피크의 강도로 보아 적은 양으로 추정된다. 그러므로 IR, 화학분석과

Table 4. Comparison of X-ray data for AU with standard data

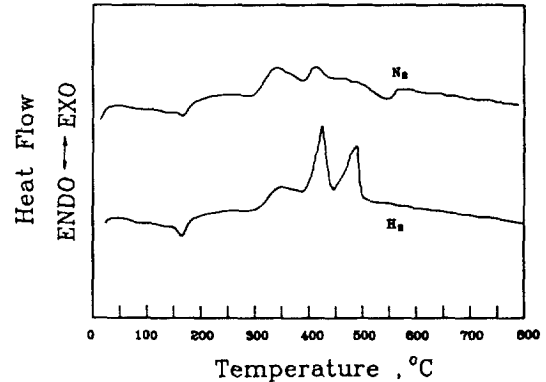
Experimental		AU I ^{a)}		AU II ^{b)}		AU III ^{c)}		AU IV ^{d)}	
d(A)	I/Io	d(A)	I/Io	d(A)	I/Io	d(A)	I/Io	d(A)	I/Io
7.557	81	7.35	100	7.53	100	7.24	100	7.31	100
						6.08	4		
				5.70	4				
				4.74	4				
				4.64	4	4.65	4		
						4.48	4		
3.744	26	3.67	25	3.77	70	3.63	20		
		3.59	40	3.57	30			3.64	20
3.533	100	3.56	6	3.53	50	3.52	60	3.49	40
		3.49	20	3.41	4				
3.193	98	3.22	50	3.20	70				
		3.16	30			3.17	70		
				3.02	4				
				2.93	4				
				2.83	4	2.81	4		
2.578	23	2.56	20	2.591	10				
		2.53	10	2.557	30				
						2.525	20	2.521	10
				2.512	10				
2.03	30					2.031	10		
								2.014	6
						1.990	10		
1.964	28					1.955	10		
1.784						1.77	6		
1.706						1.710	4	1.696	4
1.656						1.647	4	1.614	2

JCDPS Card No: a) 181436, b) 181434, c) 181433, d) 181435

X-ray 결과를 종합해 보면, 본 연구에서 제조한 AU는 주종이 orthorhombic 결정구조를 지니는 AU II구조이며, 여기에 적은 양의 hexagonal 결정구조의 AU III가 확인되었다.

화학분석과 IR분석에서 나이트레이트 화합물이 확인되었다. 일반적으로 나이트레이트 화합물은 AU를 제조할 때 부산물로 생성되는 NH_4NO_3 로서 AU침전물을 여러번 세척한 후에도 미량이 존재하는 것으로 보고되어 있다[17]. 그러나 X-ray 결과에서는 확인할 수 없었으며, Woolfrey[18]도 무거운 우라늄 원소의 X-ray회절로 인해 미량 존재하는 NH_4NO_3 와 같은 가벼운 원소들은 X-ray powder diffraction pattern으로 확인하기 어려워 AU에서 무게로 3%까지는 나이트레이트 이온의 존재를 X-ray회절 결과 무늬에서는 확인할 수 없다고 보고하였다.

3-2. AU의 열분해

**Fig. 1. DTA curves of AU in nitrogen and hydrogen atmospheres.****Table 5. On-set and peak temperature of each reaction in different atmospheres**

ENDO	EXO	EXO	EXO	ENDO
N_2 50 ^{a)} (160 ^{b)})	300(340)	391(410)		500(545)
H_2 50(160)	300(350)	390(426)	450(490)	

ENDO: Endotherm, EXO: Exotherm, a) On-set temp., b) Peak temp.

3-2-1. DTA결과

본 연구에서 제조된 AU II/III를 질소와 수소 분위기에서 열분해시킨 DTA결과는 Fig. 1과 같다. 질소 분위기의 경우 50°C에서부터 230°C까지 넓은 온도 범위에 걸쳐 흡열반응이 일어난 후 두 개의 발열반응이 일어나고, 다시 500°C에서 흡열반응이 일어난다. 수소 분위기의 경우 역시 반응이 크게 네 단계로 나누어지며, 질소 분위기 때와 같이 초기 흡열반응은 넓은 온도범위에 걸쳐 있다. 다시 두 개의 발열반응 단계를 거치고 난 후, 질소 분위기 때의 흡열반응 단계와는 달리, 최종 반응 단계가 발열반응으로 나타났다. 각 반응 단계별 반응 시작 및 피크 온도는 Table 5에 정리하였다.

3-2-2. X-ray 결과

각 반응을 거치고 난 시료들의 X-ray회절 분석결과는 Fig. 2, 3과 같다. 질소 분위기에서 AU II/III는 첫번째 흡열과정을 거치고 나면, 회절강도가 상당히 감소하면서 AU III구조가 완전히 사라지고 주 성분인 AU II구조에 새로이 AU I구조가 나타나기 시작한다. 다시 첫번째 발열과정을 거치고 나면 X-ray회절강도는 더 약화되면서 거의 AU I의 구조로 전환됨을 볼 수 있다. 두번째 발열반응을 거치고 나면 다시 AU I구조는 거의 약화되고 결정 구조는 무정형과 비슷한 상태를 이루고 있으며, 새로운 결정 성분인 $\beta\text{-UO}_3$ 가 나타나기 시작한다. 마지막 흡열과정을 거치고 나면 $\beta\text{-UO}_3$ 는 orthorhombic 구조의 $\alpha\text{-U}_3\text{O}_8$

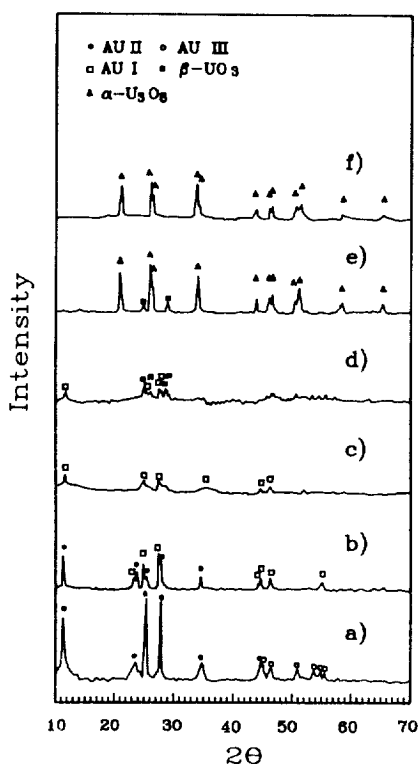


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of intermediates produced from AU in nitrogen atmospheres at; a) room temp., b) 270°C, c) 390°C, d) 480°C, e) 600°C, and f) 800°C.

O₈으로 상전이가 일어나고 800°C 까지 열처리 후에는 완전히 발달된 α-U₃O₈상을 보여주었다.

수소 분위기의 경우 AU II/III구조는 온도가 상승됨에 따라 흡열반응을 거치고 나면 질소 분위기 때와 같이 X-ray 회절강도는 감소하며, AU III구조는 사라지고 AU II구조를 형성하면서 AU I구조가 나타나기 시작한다. 다시 첫번째 발열반응을 지난 후 X-ray 회절강도는 상당히 감소되어 있고 주요 피크를 제외하고는 거의 background와 비슷한 강도를 보여주고 있다. AU II 구조는 거의 확인할 수 없으며 주요 피크는 AU I구조를 보여주고 있다. 두번째 발열과정을 거치고 나면 AU I구조는 사라지고 β-UO₃와 α-U₃O₈이 혼재된 상태로 나타나고 있음을 알 수 있다. 세번째 발열반응을 거치고 나면 U₄O₉과 UO₂상이 존재하고 있음을 볼 수 있으며, 800°C 까지 열처리하면 U₄O₉상은 완전히 사라지고 UO₂구조만 보여지게 된다.

X-ray 결과를 정리하면 다음과 같은 반응 경로를 거치면서 AU가 열분해되는 것으로 추정할 수 있으며, 수소

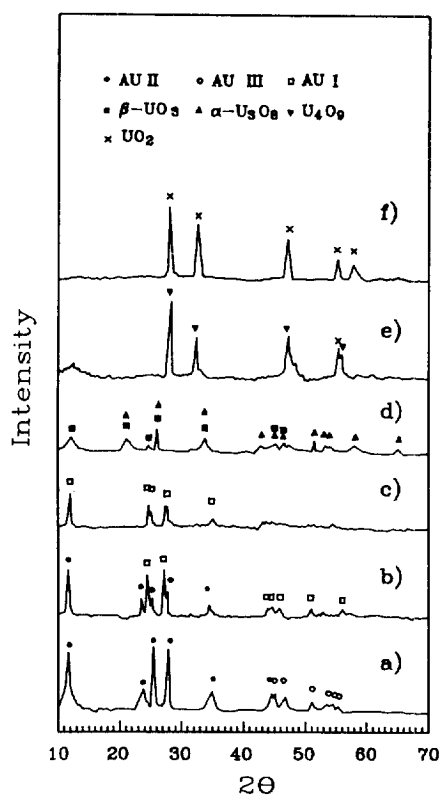


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of intermediates produced from AU in hydrogen atmospheres at; a) room temp., b) 270°C, c) 390°C, d) 480°C, e) 600°C, and f) 800°C.

분위기의 경우 α-U₃O₈은 U₄O₉상을 거쳐 UO₂로 환원되는 것으로 판단된다.

AU II/III→AU I/II→AU I→amorphous phase→β-UO₃→α-U₃O₈

3-2-3. IR 결과

각 반응을 거치고 난 시료들의 IR 분석결과는 Fig. 4, 5에 나타내었다. 질소 분위기의 경우 1차 흡열반응을 거치고 난 후 3000-3250 cm⁻¹ 흡수띠에 걸쳐 있는 NH₄⁺의 흡수강도가 약해지고 1410 cm⁻¹의 NH₄⁺ 흡수띠와 1390 cm⁻¹, 1360 cm⁻¹, 1300 cm⁻¹에 걸쳐 있는 NO₃⁻ 흡수띠 역시 약화된다. 이것으로부터 X-ray 분석결과에서처럼 1차 흡열과정에서 AU III구조가 완전히 사라지고 NH₄⁺가 없는 상인 AU II구조로 전환되기 때문에 일부 NH₃가 휘발된 것으로 추정할 수 있고, 또한 NO₃⁻ 흡수띠가 약화되는 것으로부터 AU에 함유된 NH₄NO₃의 일부가 분해된 것으로 추측된다.

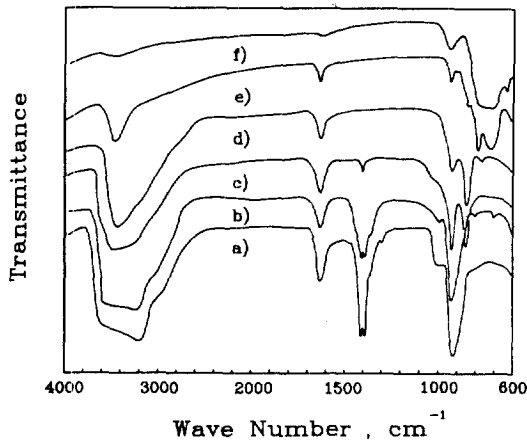


Fig. 4. Infrared spectra of intermediates produced from AU in nitrogen atmospheres at; a) room temp., b) 270°C, c) 390°C, d) 480°C, e) 600°C, and f) 800°C.

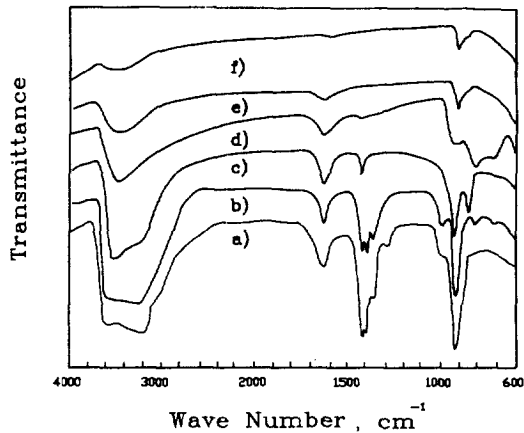


Fig. 5. Infrared spectra of intermediates produced from AU in hydrogen atmospheres at; a) room temp., b) 270°C, c) 390°C, d) 480°C, e) 600°C, and f) 800°C.

첫번째 발열과정을 거친 시료의 IR 분석결과를 보면 1410 cm^{-1} 의 NH_4^+ stretching 흡수띠는 상당히 약화되었고, NO_3^- 의 vibration band는 완전히 사라져 있으며 여전히 1630 cm^{-1} 와 3500 cm^{-1} 의 O-H stretching band는 흡수강도가 약화되지 않은 상태로 남아 있다. 이는 우선 발열과정중 대부분의 잔류 NH_4NO_3 가 분해된 것으로 판단된다. X-ray 결과에서 보듯이 무정형과 AU II구조를 보여주는 것으로 보아 첫번째 발열과정에서 AU II구조의 NH_4^+ 상당량이 분해 유발된 것으로 판단된다.

두번째 발열과정을 거친 IR 분석결과를 보면 NH_4^+

band는 거의 사라지지만 3500 cm^{-1} 와 1630 cm^{-1} 흡수띠의 O-H stretching band는 여전히 남아 있다. 이러한 현상은 최종적으로 흡열과정을 거치고 나더라도 O-H stretching band는 존재하고 있으며, 800°C 까지 열처리 되고서야 O-H stretching band가 사라짐을 볼 수 있다. 이것은 아마도 열분해 생성물인 H_2O 가 우라늄 산화물에 흡착된 것으로 판단된다[19].

Hoekstra와 Siegel[20]은 우라닐기의 기본 진동모드는 860 cm^{-1} 에서 symmetric 흡수띠, 930 cm^{-1} 에서 asymmetric 흡수띠, 그리고 210 cm^{-1} 에서 bending 흡수띠를 나타낸다고 보고하였다. 본 연구에서 온도가 상승함에 따라 우라닐기의 흡수띠의 변화 과정을 보면 질소 분위기때 첫번째 흡열과정을 거치고 나면 925 cm^{-1} 의 asymmetric stretching band 이외에 1000 cm^{-1} , 815 cm^{-1} , 715 cm^{-1} 에서 band들의 흡수강도가 증가했으며, 이는 우라닐 이온과 나이트레이트 이온과의 상호 관계에 의한 흡수띠로 추정된다[21].

첫번째 발열과정을 거치고 나면 925 cm^{-1} 의 asymmetric stretching band이외에 850 cm^{-1} 에서 강한 흡수띠가 나타나고 1차 흡열과정에서 생성되었던 1000 cm^{-1} , 815 cm^{-1} , 710 cm^{-1} 의 약한 띠들은 사라짐을 알 수 있다.

$\beta\text{-UO}_3$ 는 920 cm^{-1} 에서 asymmetric stretching band와 860 cm^{-1} 에서 symmetric stretching band의 강력한 두 피크를 보여준다고 알려져 있기 때문에[20], 첫번째 발열과정을 끝내면, $\beta\text{-UO}_3$ 가 형성되고 있음을 알 수 있게 한다. X-ray의 두번째 발열반응 결과가 IR의 첫번째 발열반응 결과와 유사하게 나타나고 있다.

두번째 발열반응을 거치면 930 cm^{-1} 의 asymmetric band와 855 cm^{-1} 의 symmetric 흡수 강도는 줄어들면서, 790 cm^{-1} 에서 새로운 약한 흡수띠가 형성되고 있음을 알 수 있다. Hoekstra와 Siegel[20]은 U_3O_8 의 IR 피크가 $700\text{--}800\text{ cm}^{-1}$ 에 걸쳐 넓게 나타난다고 밝혔는데, 790 cm^{-1} 에 나타난 약한 band는 U_3O_8 가 생성되기 시작하는 것으로 사료된다.

최종 흡열과정을 거치고 나면 asymmetric과 symmetric uranyl band는 거의 약화되어 있고 800 cm^{-1} 와 740 cm^{-1} 에서 넓고 강한 흡수띠가 형성되는데, 대부분은 U_3O_8 상을 나타내고 있으나 미량의 $\beta\text{-UO}_3$ 가 존재함을 알 수 있다. 다시 800°C 까지 열처리한 후 시료의 IR 결과를 보면, asymmetric과 symmetric uranyl band가 거의 사라진 U_3O_8 상을 보여준다.

수소 분위기의 경우 첫번째 흡열과정과 첫번째 발열과정을 거친 시료는 질소 분위기 때와 매우 유사하며, 두번째 발열과정을 거치고 나면 O-H stretching band와 NH_4^+ stretching band는 질소 분위기 때와 역시 유사한

Table 6. Weight loss of AU according to temperature in N₂ and H₂ atmospheres

Temp. °C	N ₂ (%)	H ₂ (%)
170	4.65	4.78
250	6.33	6.62
385		10.27
390	10.31	
440		13.31
460	11.22	
650	12.77	16.53
800	12.85	16.53

결과를 보여주지만, 1000 cm⁻¹ 이하의 band를 보면 대부분은 U₃O₈을 보여주며 약간의 β-UO₃가 존재함을 알 수 있게 한다.

최종적으로 발열과정을 보면 3450 cm⁻¹ 띠를 중심으로 약화되었으나, 넓은 O-H stretching band와 1630 cm⁻¹ O-H stretching band가 계속 존재하고, 910 cm⁻¹의 우라닐의 asymmetric stretching band가 나타난다. 이로부터 hydroxide가 완전히 휘발되지 않은 상태의 UO₂ 상임을 알 수 있으며, 다시 800°C 까지 열처리하면 UO₂에서 hydroxide는 거의 휘발된다. IR 결과를 정리하면 다음과 같다.

첫번째 흡열과정을 지나면서 NH₄NO₃ 일부가 휘발되고 UO₂(NO₃)₂가 생성되며, 1차 발열과정을 거치면서 NO₃⁻ 대부분은 사라지고 β-UO₃가 나타난다. 2차 발열과정에서 β-UO₃와 α-U₃O₈가 존재하고, 질소 분위기의 경우 최종적으로 α-U₃O₈이 존재하며, 수소 분위기의 경우 UO₂로 환원된다.

3-2-4. TG 결과

각 분위기별 온도에 따른 무게 감량 자료는 Table 6과 같고, 앞서 언급했듯이 최종 무게 감량으로부터 각각 U₃O₈, UO₂임을 알 수 있다. TG 결과와 앞서의 X-ray 및 IR 결과를 종합해 보면 다음과 같다.

X-ray와 IR 결과에서 첫번째 흡열반응은 AU III구조가 사라지고 일부 NH₄NO₃가 분해되는 것으로 나타나고 있으나, 이들의 무게는 전체 무게의 3%를 초과하지 못한다. 그러나 TG 결과를 보면 6%의 무게 감량을 보여주고 있다. 이것은 결국 IR 결과에서는 나타나지 않았지만, 상당량의 H₂O와 일부 NH₃, NH₄NO₃가 분해 및 휘발되는 것으로 판단된다.

다시 1차 발열반응을 거치고 나면 X-ray 결과 무정형상과 AU I구조를 보여주고 있고, IR 결과 NO₃⁻ 흡수띠가 완전히 사라지고 β-UO₃가 출현하고 있는 것으로 나타나고 있다. 그러나 TG 결과를 보면 10%정도 무게 감량을 보여주고 있는데, 이것으로부터 우라늄 산화물을

제외한 대부분의 휘발성 물질인 H₂O와 NH₃는 휘발된 것으로 판단된다. AU I구조가 UO₂(OH)₂·H₂O이기 때문에 전체 우라늄에 대해 미량으로 존재할 것으로 기대되며, 이 단계의 주종은 무정형 UO₃나 β-UO₃일 것으로 추정할 수 있다. 그러나 X-ray 결과 β-UO₃가 확인되지 않았기 때문에, β-UO₃도 존재한다면 역시 매우 미량일 것으로 추측할 수 있기 때문에, 이 단계는 아마도 무정형 UO₃가 주종일 것으로 사료된다.

두번째 발열단계에서는 질소 분위기의 경우 IR 결과 NH₄⁺는 완전히 사라지고 O-H stretching band는 여전히 존재하지만, β-UO₃가 출현한 것은 TG 결과인 11%의 무게 감량과 거의 일치하고 있다.

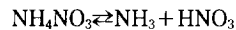
수소 분위기의 경우 X-ray와 IR 결과 β-UO₃와 α-U₃O₈이 존재함을 보여주고 있는데, TG 결과인 13%의 무게 감량과 잘 일치하고 있다.

질소 분위기의 최종 흡열과정에서 β-UO₃와 α-U₃O₈이 존재하는 X-ray와 IR 결과는 TG 결과와 거의 일치하고, 수소 분위기의 최종 발열단계 역시 IR, X-ray 및 TG 결과가 거의 일치하고 있음을 알 수 있다.

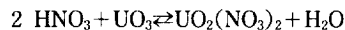
3-2-5. 종합토의

X-ray, IR 및 TG 결과로부터 얻어진 자료로부터 다시 DTA상에 나타난 각 반응 단계의 흡열 및 발열반응 결과는 다음과 같이 정리될 수 있다.

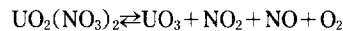
1차 흡열반응은 H₂O 휘발과 일부 NH₃와 NH₄NO₃의 분해 및 휘발에 의한 흡열반응으로 나타나고 있다. 특히 NH₄NO₃는 200°C 까지 다음과 같이 분해되고[22],



여기서 생성된 HNO₃는 다시 다음과 같은 반응 단계를 거칠 것으로 예상되기 때문에,



1차 발열반응이 일어난 현상으로 미량 잔존하는 UO₂-(NO₃)₂가 분해되면서 다음과 같은 반응을 거치기 때문에[23], 고체내 잔존하는 NH₄⁺를 산화시키는 과정으로도 추정할 수 있다.

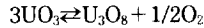


2차 발열반응에 관해 Stuart[13]는 이 반응 단계가 우라늄 산화물내에 잔존하는 ammonated group(-NH₃)이 분해되면서 발생하는 수소에 의해 우라늄 산화물이 환원됨으로써 다음과 같은 발열반응으로 진행된다고 보고하였다.



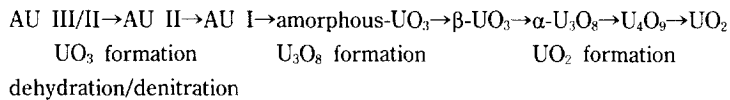
질소 분위기때 IR과 X-ray에 의한 분석 결과 NH_4^+ 가 완전 소멸되면서 U_3O_8 이 미량 관측되는 것으로 보아, 이 반응 단계는 UO_3 가 NH_3 에 의한 자체 환원되고, 환원으로 인한 발열반응으로 판단된다.

질소 분위기의 경우 최종 흡열 단계는 이미 여러 문헌에 의해 보고되었듯이[19], 다음과 같은 반응 단계를 거친다.



수소 분위기의 경우 두번째 발열단계 역시 UO_3 가 수소에 의해 U_3O_8 으로의 환원단계이며 이 단계 역시 여러 문헌에서 찾을 수 있다[12, 24]. 최종 발열단계 역시 U_3O_8 이 수소에 의해 UO_2 로 환원되는 단계로 발열반응으로 나타난다[12]. 각 반응 단계에서의 반응기구는 Table 7에 정리하였다.

결론적으로 AU가 최종 UO_2 가 반응되는 반응 단계는 다음과 같이 정리할 수 있다.



Dehydration과 denitration을 거치면서 AU는 UO_3 로 전환되고 UO_3 는 무정형, 결정형 등을 거치면서 U_3O_8 으로 환원된다. 다시 U_3O_8 은 수소 분위기에서 U_4O_9 을 거쳐 최종 UO_2 로 진행된다. 이를 다른 연구결과들과 Table 8에 비교하였으며, Woolfrey결과와 본 결과와 거의 유사한 것으로 나타났다.

4. 결 론

원자력발전소용 핵연료 중간물질인 AU를 제조하고, 이를 TG/DTA상에서 열분해 및 환원시킨 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

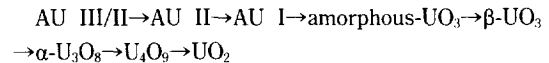
(1) 50°C, pH 8.2에서 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 용액과 NH_4OH 용액을 반응시켜 제조한 암모니움 우라네이트는 주성분이

Table 7. Mechanism flow according to each reaction step during thermal decomposition and reduction of AU

Reaction step	Mechanisms
1st ENDO	-AU II/III \rightarrow H_2O and NH_3 evolution \rightarrow AU II/I - $\text{NH}_4\text{NO}_3 \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{HNO}_3$ (melting and decomposing upto 200°C) - $2\text{HNO}_3 + \text{UO}_3 \rightarrow \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$ (detectable on IR)
1st EXO	- $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \rightarrow \text{UO}_3 + \text{NO}_2 + \text{NO} + \text{O}_2$ -AU II/I \rightarrow H_2O and NH_3 evolution \rightarrow AU I/amorphous UO_3
2nd EXO	-AU I/amorphous $\text{UO}_3 \rightarrow \beta\text{-}\text{UO}_3/\text{AU I}$ [$3\text{UO}_3 \cdot 0.22\text{NH}_3 \rightarrow \alpha\text{-}\text{U}_3\text{O}_8 + \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$] for N_2 -AU I/amorphous $\text{UO}_3 \rightarrow \beta\text{-}\text{UO}_3/\alpha\text{-}\text{U}_3\text{O}_8$ for H_2
2nd ENDO	- $\beta\text{-}\text{UO}_3/\text{AU I} \rightarrow \beta\text{-}\text{UO}_3/\alpha\text{-}\text{U}_3\text{O}_8 \rightarrow \alpha\text{-}\text{U}_3\text{O}_8$ for N_2 [$3\text{UO}_3 \rightleftharpoons \text{U}_3\text{O}_8 + 1/2 \text{O}_2$]
3rd EXO	- $\beta\text{-}\text{UO}_3/\alpha\text{-}\text{U}_3\text{O}_8 \rightarrow \text{U}_4\text{O}_9 \rightarrow \text{UO}_2$ for H_2

orthorhombic구조의 AU II와 적은 양의 hexagonal구조의 AU III가 혼합된 혼합물로 구성되어 있었다.

(2) AU의 열분해 및 환원반응 경로는 다음과 같다.



참고문헌

1. 김병구, 장인순, 황성태, 박진호, 김응호, 박장진, 최청송: 화학공업과 기술, 9(5), 373(1991).
2. Assman, H. and Bairot, H.: "Guidebook on Quality Control of Water Reactor Fuel", Technical Reports Ser. No 221, IAEA(1983).
3. Ploeger, F. and Vietzke, H.: Chem. Ing. Tech., 37,

Table 8. Comparison of the decomposition mechanism of AU with previous works

	Decomposition mechanism of AU	Atmosphere
Ball et al.[11]	$\text{AU} \rightarrow \text{UO}_2(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \beta\text{-}\text{UO}_3 \rightarrow \text{U}_3\text{O}_8$	N_2
Sato et al.[15]	$\text{AU} \rightarrow \text{UO}_3\text{NH}_3 \rightarrow \alpha\text{-}\text{UO}_3 \rightarrow \beta\text{-}\text{UO}_3 \rightarrow \text{U}_3\text{O}_8$	air
Price[24]	$\text{AU} \rightarrow \text{UO}_3 \cdot x\text{NH}_3 \rightarrow \text{U}_3\text{O}_8 \rightarrow \text{UO}_2$	H_2
Woolfrey[12]	$\text{AU III/IV} \rightarrow \text{AU II} \rightarrow \text{AU I} \rightarrow \beta\text{-}\text{UO}_3 \rightarrow \alpha\text{-}\text{UO}_3 \rightarrow \text{U}_3\text{O}_8/\text{UO}_{2.9} \rightarrow \text{U}_4\text{O}_9 \rightarrow \text{UO}_{2+x}$	H_2
Fekay et al.[14]	$\text{AU III} \rightarrow \beta\text{-}\text{UO}_3 \rightarrow \text{U}_3\text{O}_8$	N_2
This work	$\text{AU II/III} \rightarrow \text{AU II/I} \rightarrow \text{AU I} \rightarrow \text{amorphous-}\text{UO}_3 \rightarrow \beta\text{-}\text{UO}_3 \rightarrow \alpha\text{-}\text{U}_3\text{O}_8 \rightarrow \text{U}_4\text{O}_9 \rightarrow \text{UO}_2$	H_2

- 692(1965).
4. Tanaka, R. T. and Kennedy, T. W.: "History of UO₂ Production at Port Hope", '86 CANDU Fuel Conference, Canada(1986).
5. Tridot, G.: *Ann. Chim.*, **12**, 358(1950).
6. Deane, A. M.: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **21**, 238(1961).
7. Cordfunke: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **24**, 303(1962).
8. Debets, P. C. and Loopstra, B. O.: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **25**, 945(1963).
9. Stuart, W. I. and Whateley, T. L.: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **31**, 1639(1969).
10. Dehollander, W. R.: HW-46685, US Atomic Energy Comm.(1956).
11. Ball, M. C., Birkett, C. R. G., Brown, D. S. and Jaycock, M. J.: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **36**, 1527(1974).
12. Woolfrey, J. L.: AAEC/E329, Australian Atomic Energy Commission(1974).
13. Stuart, W. I.: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **38**, 1378(1976).
14. Fekey, S. A., Khill, M. A. and Rofail, N. H.: *Radiochimica Acta*, **37**, 153(1984).
15. Sato, T., Ozawa, F. and Shiota, S.: *Thermochimica Acta*, **88**, 313(1985).
16. Clayton, J. C. and Aronson, S.: *J. Chem. and Eng. Data*, **6**(1), 43(1961).
17. Janov, J., Alfredson, P. G. and Vilkaitis, V. K.: AAEC/E 220, Australian Atomic Energy Commission(1971).
18. Woolfrey, J. L.: AAEC/E397, Australian Atomic Energy Commission(1976).
19. 김응호, 최청송, 박장진, 박진호, 장인순: *화학공학*, **31**, 28(1993).
20. Hoekstra, H. R. and Siegel, S.: "Proceeding of the 2nd U.N. Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy", Geneva, **28**, 231(1958).
21. Ross, S. D.: "Inorganic Infrared and Raman Spectra", McGraw-Hill Book Co. Limited(1972).
22. Skaribas, S., Vaimakis, T. C. and Pomomis, P. J.: *Thermochimica Acta*, **158**, 235(1990).
23. Jonke, A. A., Petkus, E. J., Loeding, J. W. and Lawroski, S.: *Nucl. Sci. Eng.*, **2**, 303(1957).
24. Price, G. H.: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **33**, 4085(1971).
25. Baran, V. and Vosecek, V.: *Thermochimica Acta*, **22**, 216(1987).