

비등온 열중량법에 의한 AUC 분말의 열분해 특성해석

김응호[†] · 김연구 · 우문식 · 박진호 · 유재형 · 최청송*

한국원자력연구소 기반기술개발단

*서강대학교

(1998년 4월 2일 접수, 1998년 10월 27일 채택)

Thermal Decomposition Characteristics of AUC Powder by Non-Isothermal Method

Eung-Ho Kim[†], Yeon-Ku Kim, Moon-Sik Woo, Jin-Ho Park, Jae-Hyung Yoo and Cheong-Song Choi*

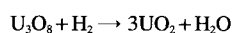
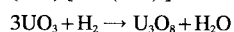
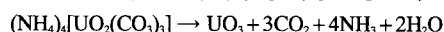
Basic Technology Development, Korea Atomic Energy Research Institute

*Dept. of Chemical Engineering, Sogang Univ.

(Received 2 April 1998; accepted 27 October 1998)

요 약

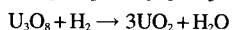
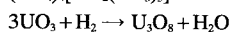
AUC(ammonium uranylcarbonate) 분말의 배소·환원에 대한 연구를 수소분위기에서 TG-DTA를 사용하여 수행하였다. AUC 분말의 열분해 과정 중 다양한 상 변화 특성을 XRD로 확인하였다. AUC 분말의 열분해 반응 메카니즘은



와 같은 3단계로 나타났다. AUC 분말의 배소·환원 속도는 비등온 열중량법으로 구하였으며, 데이터해석은 Osawa 방법과 Zsako 방법으로 구하였는데 다음과 같다.

| Reaction | Mechanism | E(Kcal/mole) |
|---|---------------------------------------|--------------|
| AUC \rightarrow UO ₃ | 2 nd nucleation and growth | 19.5 |
| UO ₃ \rightarrow U ₃ O ₈ | 3 rd nucleation and growth | 30.12 |
| U ₃ O ₈ \rightarrow UO ₂ | 4 th nucleation and growth | 31.43 |

Abstract—Calcination and reduction of AUC(ammonium uranylcarbonate) have been carried out by using TG-DTA in H₂ atmosphere. Phases of various intermediates obtained during thermal analysis of AUC were confirmed by XRD. As results, AUC was calcined and reduced by three steps as follows;



The calcination and reduction kinetics of AUC have been also determined by non-isothermal method and the analysis of kinetic data was made by Osawa and Zsako methods. The results were as follows;

| Reaction | Mechanism | E (Kcal/mole) |
|---|---------------------------------------|---------------|
| AUC \rightarrow UO ₃ | 2 nd nucleation and growth | 19.5 |
| UO ₃ \rightarrow U ₃ O ₈ | 3 rd nucleation and growth | 30.12 |
| U ₃ O ₈ \rightarrow UO ₂ | 4 th nucleation and growth | 31.43 |

Key words: Ammonium Uranylcarbonate, Calcination, Reduction, Non-Isothermal Method, Hydrogen Atmosphere

1. 서 론

현재 우리 나라는 전력 총 생산량 중 원자력이 차지하는 비중이 40%를 넘고 있으며 12기의 원자력 발전소가 가동되고 있고 8기가 현

재 건설 중에 있다. 증가하는 에너지 수요에 따라 2020년까지 적어도 30기 이상의 원자로를 보유할 것으로 예상하고 있기 때문에 에너지정책과 관련된 핵연료의 안정공급은 대단히 중요하다[1].

핵연료 UO₂ 분말을 제조하는 공정은 크게 습식공정(wet process)과 건식공정(dry process)으로 구분할 수 있으며 습식공정은 물을 매개로 하고, UN[UO₂(NO₃)₂] 용액이나 UF₆ 가스를 출발물질로 사용하

[†]E-mail: ehkiml@nanum.kaeri.re.kr

여 핵연료 중간물질을 제조한 다음 배소 및 환원시켜 UO_2 분말로 제조하는 공정으로 중간물질의 화학적 형태에 따라서 AUC(Ammonium Uranyl Carbonate)와 ADU(Ammonium Diuranate) 공정으로 구분된다. 전식공정은 steam을 매개체로 하고 UF_6 를 출발물질로 하여 핵연료 중간 생성물없이 직접 UO_2 로 제조되는 공정으로 현재 영국 BNFL(British Nuclear Fuel Limited)이 개발한 IDR(Intergrate Dry Route) Process가 가장 많이 활용되고 있다[2].

우리 나라의 경우 중수로와 경수로 발전소를 모두 보유하고 있기 때문에 우리의 핵연료 개발은 중수로와 경수로 모두 사용 가능한 핵연료를 제조할 수 있는 습식공정을 선택하는 것이 유리하다. 습식공정 중 ADU 공정에 비해 AUC 공정은 몇 가지 중요한 장점을 지니고 있다. AUC 공정으로 제조된 AUC 입자의 평균크기가 $30\mu m$ 로 ADU에 비해($0.1\mu m$) 매우 큰 입도를 지니고 있기 때문에[3] 불순물의 흡착이 적고 특히 UO_2 분말의 유동성이 탁월해 압분 전처리 단계인 granulation과 dewaxing 과정이 없이 직접 압분이 가능하고[4], NIKUSI process라고 불리는 저온 소결이 가능하다[5]. 또한 AUC 침전물 제조시 사용되는 NH_3 와 CO_2 가 수용액상에서 완충 역할을 하기 때문에 pH 제어가 탁월해 공정조업이 매우 용이하다[6]. 이러한 AUC 공정의 장점으로 인해 80년대 초 핵연료 물질 개발시 AUC 공정이 채택되었다. AUC 공정은 독일 Nukem에 의해 처음 개발되고 그 후 독일 RBU(Reactor-Brennelement Union GmbH)에 의해 상업적으로 운영되기 시작한 후 한국을 비롯해 스웨덴, 아르헨티나 등에서 핵연료 공정으로 AUC 공정이 채택되어 운영되고 있다.

AUC 공정에서 제조된 핵연료 물질들이 갖추어야 할 사양 및 조건들을 보면 AUC 입자는 monoclinic구조로서 입자외형은 둥근형(rounded crystal)이며, 평균입도가 $30\mu m$ 정도를 요구하고 있다. UO_2 분말의 경우 O/U 비가 2.15 이하, 비표면적이 $4.5-5.5 m^2/g$, tap density가 $2.9-3.1 g/cm^3$ 이고 우라늄 함량이 87 wt% 이상이 요구되는 한편 UO_2 소결체는 소결밀도가 $10.60 g/cm^3$, 개기공률이 0.2% 이하를 요구한다[3-5].

상기와 같은 조건들은 제조과정 중 운전변수에 의해 쉽게 변화할 수 있기 때문에 운전 조건들은 매우 엄격히 제어되고 있다. 그러므로 AUC 공정에서 UO_2 분말의 품질을 결정하는 가장 중요한 과정이 AUC 입자의 배소·환원 과정이다. 배소·환원이 어떻게 이루어지느냐에 따라서 UO_2 분말의 특성이 크게 변하기 때문이다. 그러나 이러한 중요성에도 불구하고 현재까지 ADU 공정의 UO_2 분말과정에 대한 열분해 연구는 상당히 많은 보고가 되어 있으나 AUC 공정의 UO_2 분말과정에 대한 열분해는 몇 편의 정량적 연구결과와 대부분 공정운영에 관련된 정성적인 자료만 보고되어 있을 뿐, AUC 입자의 배소·환원 속도 등은 전혀 보고된 바 없다. 따라서 본 연구에서는 현재 국내에서 상용화되어 있는 AUC 공정을 사용하여 핵연료 분말 중간물질로 제조되는 AUC입자의 배소·환원시 분말의 상변화 특성과 반응 속도 등에 대하여 해석하였다.

2. 이론적 배경

2-1. 속도론

일반적으로 고체상 반응 속도식은 전환율(α)에 대해 다음과 같다.

$$\frac{d\alpha}{dt} = k \cdot f(\alpha) \quad (1)$$

k 는 속도상수로서 다음과 같이 Arrhenius 법칙을 따르면

$$k = k_0 e^{\frac{-E}{RT}} \quad (2)$$

$f(\alpha)$ 는 반응기구에 의존한다. 지금까지 $f(\alpha)$ 는 Table 1과 같이 10개 이

Table 1. Expression of $f(\alpha)$ and $g(\alpha)$ for different mechanisms

| $\left(\frac{d\alpha}{dt} = kf(\alpha), \quad g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} \right)$ | | | |
|---|---|--|----------------------------------|
| Mechanism | $f(\alpha)$ | $g(\alpha)$ | Remark |
| Nucleation and growth model | | | |
| 2-dimensional | $2(1-\alpha)[- \ln^{(1-\alpha)}]^{1/2}$ | $[- \ln^{(1-\alpha)}]^{1/2}$ | Avrami-Erofeev |
| 3-dimensional | $3(1-\alpha)[- \ln^{(1-\alpha)}]^{2/3}$ | $[- \ln^{(1-\alpha)}]^{1/3}$ | Avrami-Erofeev |
| 4-dimensional | $4(1-\alpha)[- \ln^{(1-\alpha)}]^{3/4}$ | $[- \ln^{(1-\alpha)}]^{1/4}$ | Avrami-Erofeev |
| Phase boundary model | | | |
| 2-dimensional | $(1-\alpha)^{1/2}$ | $2[1-(1-\alpha)^{1/2}]$ | Cylindrical symmetry |
| 3-dimensional | $(1-\alpha)^{2/3}$ | $3[1-(1-\alpha)^{1/3}]$ | Spherical symmetry |
| Diffusion model | | | |
| 1-dimensional | $1/2\alpha$ | α^2 | |
| 2-dimensional | $1/[- \ln^{(1-\alpha)}]$ | $(1-\alpha) \ln^{(1-\alpha)} + \alpha$ | Cylindrical symmetry |
| 3-dimensional | $3(1-\alpha)^{2/3}/2[1-(1-\alpha)^{1/3}]$ | $[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2$ | Spherical (Jander) |
| 4-dimensional | $3/2[(1-\alpha)^{-1/3}-1]$ | $(1-2\alpha/3)-(1-\alpha)^{2/3}$ | Spherical (Ginstling Brounstein) |
| Nth-order model | | | |
| Zero order | 1 | α | |
| First order | $(1-\alpha)$ | $-\ln(1-\alpha)$ | |
| Second order | $(1-\alpha)^2$ | $-[1-(1-\alpha)^{-1}]$ | |

상 보고되어 있다. 그리고 비등온 과정의 가열속도(β)는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\beta = \frac{dT}{dt} \quad (3)$$

기본적으로 식 (1)을 풀어서 반응기구와 활성화에너지, 충돌인자를 구하는 방법은 크게 미분[9, 10]과 적분[11-13]에 의한 방법들이 제시되었는데 본 연구에서는 다음과 같이 적분법을 이용하였다. (2)와 (3)식을 (1)식에 대입하여 정리한 다음 적분하면

$$\int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{k_0}{\beta} \int_{T_0}^T \frac{e^{\frac{-E}{RT}}}{T} dT$$

여기서 $\int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = g(\alpha)$ 라 두면

$$g(\alpha) = \frac{k_0}{\beta} \int_{T_0}^T \frac{e^{\frac{-E}{RT}}}{T} dT$$

여기서 T_0 이하에서는 반응되지 않으므로 $\int_{T_0}^T \frac{e^{\frac{-E}{RT}}}{T} dT \approx \int_0^T \frac{e^{\frac{-E}{RT}}}{T} dT$ 로 확장시킬 수 있으며 다시 $u = \frac{E}{RT}$ 라 두면 $g(\alpha)$ 는 다음과 같이 정리된다.

$$g(\alpha) = -\frac{k_0 E}{\beta R} \int_\infty^x \frac{e^{-u}}{u^2} du$$

$$p(\alpha) = -\int_\infty^x \frac{e^{-u}}{u^2} du$$

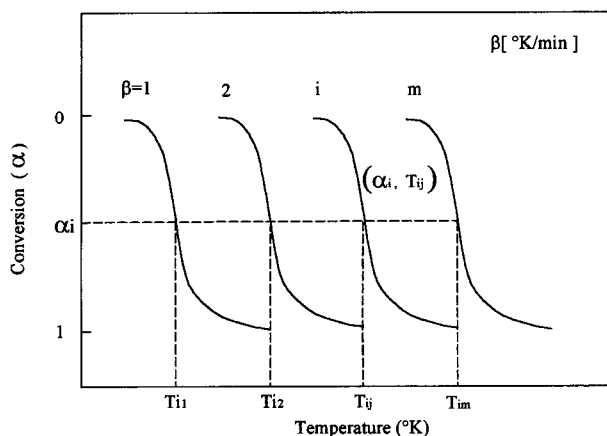


Fig. 1. Conversion-temperature curves as a parameter of heating rate.

$$g(\alpha) = -\frac{k_0 E}{\beta R} p(x) \quad (4)$$

여기서 $x = \frac{E}{RT}$ 이다.

식 (4)는 적분법으로 속도론을 정리한 일반적인 형태이다. 본 연구에서는 식 (4)를 이용하여 활성화 에너지는 Osawa method[13]로, 그리고 반응 기구(reaction mechanism) $f(\alpha)$ 는 Zsako method[12]로 정리되었다. Fig. 1은 Osawa method를 나타내는 그림으로서 가열 속도(β)에 따른 전형적인 α -T 곡선을 보여주고 있다. 서로 다른 가열 속도로부터 얻어진 여러 개의 α -T 곡선을 얻을 수 있고 이들 α -T 곡선들로부터 일정한 전환율 α_i 에 대해 다음과 같은 관계식이 성립하게 된다.

$$g(\alpha_i) = \frac{k_0}{\beta_i} \frac{E}{R} P(x_{ij}) \quad x_{ij} = \frac{E}{RT_{ij}}$$

반응기구(reaction mechanism)가 일정하다고 가정할 경우 $g(\alpha) =$ 상수이므로 다음과 같은 일련의 관계식이 성립하게 된다.

$$\frac{k_0}{\beta_1} \frac{E}{R} p(x_{i1}) = \frac{k_0}{\beta_2} \frac{E}{R} p(x_{i2}) \cdots \frac{k_0}{\beta_j} \frac{E}{R} p(x_{ij}) = \text{const}$$

$$\frac{k_0}{\beta_j} p(x_{ij}) = C$$

여기서 C는 상수이다.

양변에 log를 취하면

$$-\log \beta_j + \log p(x_{ij}) = \log C \quad (5)$$

Doyle approximation에 의해 $p(x) = -\int_{\infty}^x \frac{e^{-u}}{u^2} du \left(x = \frac{E}{RT} > 20 \right)$ [11]은 다음과 같이 정리될 수 있다.

$$\log p(x_{ij}) \approx -2.315 - 0.4567 \frac{E}{RT_j}$$

이것을 식 (5)에 대입하면 식 (6)을 얻게 된다.

$$\log \beta_j = -\log C - 0.4567 \frac{E}{RT_j} \quad (6)$$

식 (6)으로부터 주어진 α_i 에 대해 온도(T)에 따라 β 를 plotting하면 E를 얻을 수 있다. 그리고 $f(\alpha)$ 는 Zsako방법에 의해 다음과 같이 구

할 수 있다. 다시 일반식 (4) $g(\alpha) = \frac{k_0}{\beta} \frac{E}{R} p(x)$ 를 양변에 log를 취하면 다음과 같은 관계식을 얻을 수 있다.

$$\log g(\alpha) - \log p(x) = \log \frac{k_0}{\beta} \frac{E}{R} = B \quad (7)$$

여기서 반응 상수 k_0 는 일정하며 또한 앞서 Osawa 방법으로 활성화 에너지를 구하였으므로 E역시 상수가 되고, 가열속도와 기체상수 역시 일정하기 때문에 결국 B는 상수가 된다. 그러므로 Zsako방법은 반응 기구와 온도항의 차가 일정하다는 의미에서 출발한다. 다시

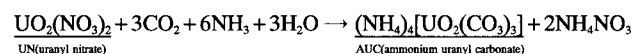
Doyle approximation에 의해 $\log p(x) = -2.315 - 0.4567 \frac{E}{RT}$ 를 식 (7)

에 적용하면 $g(\alpha)$ 와 온도 T와의 관계로 정리된다. 그러므로 주어진 임의의 $g(\alpha)$ 를 Table 1로부터 선택하여 각 (α_i, T_i) 에 따라 B_i 값이 결정되고 r회 결과에 따른 평균 \bar{B} 를 결정하여 다음과 같이 주어진 반응 기구들에 대한 오차 δ 에 따라 최소의 δ 값을 주는 반응 기구가 최적의 반응 기구로 설정된다.

$$\delta = \sqrt{\frac{(B_i - \bar{B})^2}{r}}$$

3. 실험 및 분석

실험에 사용된 AUC 분말은 본 연구소 중수로용 핵연료 분말제조 공장에서 생산된 UN[uranyl nitrate, $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$] 용액에 탄산가스 및 암모니아가스를 반응시켜 아래와 같은 화학방정식을 통하여 제조된다.



제조된 AUC 분말을 여과 및 세척과정을 거친 후 건조하여 시료로 사용하였으며 AUC 분말의 열분해(배소·환원) 반응 및 분석을 위해서 시차 열분석기 및 열중량 분석기(TG-DTA92, Setaram Co.)를 사용하였고 열분해 실험을 위한 분위기 가스로는 고순도(99.999%) 수소가스를 사용하였다. 매 실험당 AUC는 약 15 mg이 사용되었고, 수소의 유량은 50 cc/min으로 일정하게 유지시켰다. 그리고 열분해 속도의 활성화 에너지를 측정기 위해 승온 속도는 2, 5, 7.5, 10 °C/min으로 4가지가 사용되었고 800 °C에 이르면 모든 반응을 종료시켰다. 이와 같이 열분석기를 이용해서 승온 속도별로 얻어진 반응정도(α)와 온도자료로부터 각 반응단계 활성화 에너지와 반응 기구를 구하였다. 시료를 승온시킬시 흡열 및 발열 반응이 일어나는데 흡열 및 발열 과정을 거칠 때마다 매 시료를 다시 상온까지 냉각시켜 반응 과정 중 생성되는 중간 생성물들의 성분을 X-ray 회절분석기(Rigaku/Max-3C, 2 θ =10-60, CuK α)로 확인하였다.

4. 결과 및 고찰

4.1. 상 변화 특성

AUC가 수소 분위기하에서 열분해되고 환원 반응되는 전형적인 TG-DTA곡선은 Fig. 2와 같고 흡열과 발열을 거치는 과정에서 채취된 시료들의 X-ray 분석결과는 Fig. 3과 같다. DTA곡선을 보면 AUC는 300 °C 이하에서 하나의 흡열 과정을 거친 후 두 개의 발열피크가 나타나는데 각 과정을 거친 시료는 각각 무정형 UO_2 , $\alpha\text{-U}_3\text{O}_8$ 및 UO_2 로서 이전에 얻어진 결과와 일치한다. 다시 TG곡선을 보면 300 °C까지 급격한 무게 감량을 보이고 있고 이어서 410-440 °C와 440-490 °C 사이에 두 차례에 걸쳐 작은 무게감량이 일어나고 있다. 이러한 무게변화 과정은 DTA 현상과 역시 일치하고 있다.

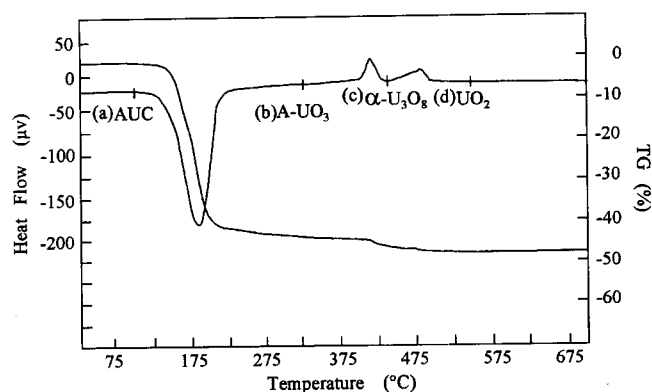


Fig. 2. DTA and TG curves for thermal analysis of AUC.

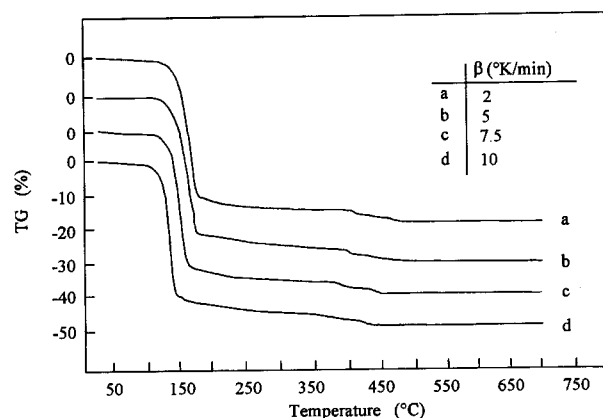


Fig. 4. TG diagrams of AUC as a parameter of heating rate.

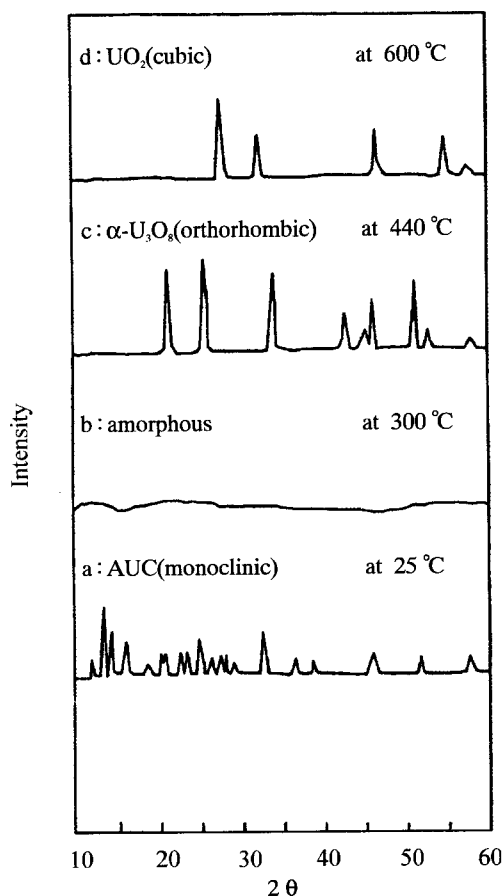
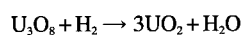
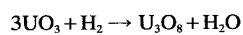
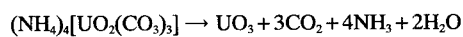


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of uranium compounds heat-treated in hydrogen atmosphere.

AUC가 수소 분위기하에서 최종 생성물인 UO_2 까지 환원되는 과정에 관한 이전 연구결과를 보면 무정형 UO_3 가 $\alpha-U_3O_8$ 으로 환원되기 전 $\alpha-UO_3$ 를 거치게 되고 또한 반응전후에 미량의 잔류물질을 함유하고 있으나, 전체반응에 대해 무게변화에 영향을 주지 않기 때문에 AUC가 UO_2 로 반응되는 과정은 다음과 같은 3단계 화학양론 반응단계로 표시할 수 있다.



4.2. 단계별 반응속도

가열속도에 따른 TG곡선들은 Fig. 4와 같다. 가열속도에 관계없이 TG곡선들은 300°C까지 큰 무게감량을 보이고 다시 두 개의 작은 무게감량을 보여주고 있다. 앞서 상분석 결과에서 밝혀진 반응단계와 잘 일치하고 있다. 상분석 결과 각 반응단계별로 나누어 $\alpha-T$ 자료를 추출하였다. 특히 AUC에서 UO_3 반응단계의 경우 잔류량의 영향으로 반응말기에 tail이 형성되기 때문에 98% 반응이 진행되었을

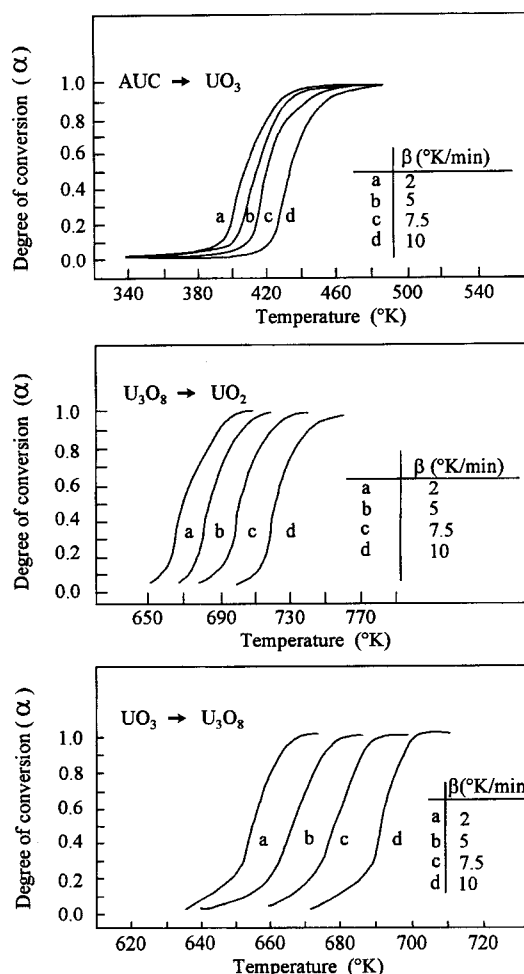


Fig. 5. Conversion-temperature curves for various reaction as a parameter of heating rate.

때에는 100 % 반응으로 간주하고(α , T) 자료를 추출하였다. Fig. 5는 가열속도에 따른 각 반응단계별 α -T 곡선들이다. 그러므로 가열속도에 따른 α -T 자료를 이용하여 활성화 에너지를 구하고 다시 Zsako 방법으로 상대오차가 가장 적은 수치를 제시하는 반응기구를 선정하였다.

Fig. 6은 각 반응기구의 활성화 에너지를 보여주는 Ozawa plot이다. AUC에서 UO_3 로의 열분해 활성화 에너지는 $E=19.8 \text{ kcal/mole}$ 이고

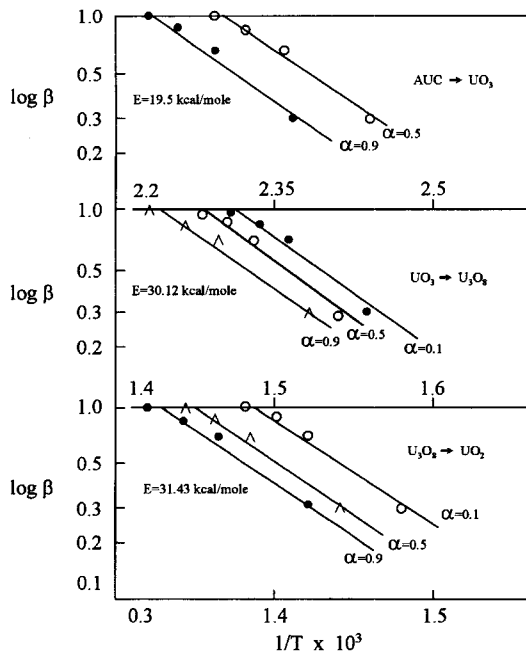


Fig. 6. Ozawa plots for calcination and reduction kinetics of AUC.

Table 2. Activation energies and reaction mechanisms for calcination and reduction of AUC

| Reaction | Activation energy kcal/mole | Mechanism, $f(\alpha)$ | δ , Error |
|--|--------------------------------|--------------------------------------|-----------------------|
| AUC \rightarrow UO_3 | 19.5 | $2(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{1/2}$ | 5.12×10^{-3} |
| $\text{UO}_3 \rightarrow \text{U}_3\text{O}_8$ | 30.12 | $3(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{2/3}$ | 1.18×10^{-2} |
| $\text{U}_3\text{O}_8 \rightarrow \text{UO}_2$ | 31.43 | $4(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{3/4}$ | 1.07×10^{-2} |

Table 3. Comparison of the experimental data for AUC calcination with previous ones

| Item | Halldahl and Toft Sorensen (1980) | Ge and Kang(1987) | Kim and Choi(1994) | This work |
|-------------------------------------|--|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|
| AUC powder | ASEA- ATOM | Factory | KAERI pilot plant | KAERI commercial plant |
| Atmosphere | Steam + H_2 | N_2 | N_2 | H_2 |
| Instrument | TG | DSC | TG | TG |
| Method | Non-isotherm | Non-isotherm | Isotherm | Non-isotherm |
| Mechanism | 3-dim. spherically symmetric diffusion control | Nucleation and growth control | Nucleation and growth control | Nucleation and growth control |
| Activation energy (kcal/mole) | 18.9 | 23.5-26.7 | 14.2-17.2 | 19.5 |

UO_3 에서 U_3O_8 그리고 U_3O_8 에서 UO_2 까지의 환원반응에너지는 각각 30.12, 31.46 kcal/mole이었다. 다시 이렇게 얻어진 활성화 에너지를 이용하여 Zsako방법으로 각 반응단계별 반응기구는 상대오차 δ 값이 최소가 되는 반응기구를 최적 반응기구로 선정하였으며 그 결과는 Table 2와 같다. 반응단계에 관계없이 모두 핵 생성 및 성장 모델(nucleation and growth model)을 제시하고 있다.

4.3. 배소 · 환원 기구 및 속도 비교

AUC가 무정형 UO_3 로 열분해되는 단계에 관해 지금까지 연구 보고된 AUC 열분해속도는 Table 3에 정리하였다. 보다 최근에 발표된 Ge와 Kang[14]과, Kim과 Choi[15]의 연구결과와 매우 유사한 결과로서 반응기구는 핵 생성 및 성장기구이며 활성화 에너지 역시 큰 차이는 없다. 그러나 Halldahl 등[16]이 제시한 속도식을 보면 활성화 에너지는 19 kcal/mole로서 본 연구 결과와 차이는 없으나 반응기구가 Jander식 $[g(\alpha) = (1 - (1 - \alpha)^{1/3})^2]$ 에 일치하는 3차원 확산기구이다. 3차원 확산기구는 반응이 진행되는 동안 열분해 생성물이 고체내에서 고체 표면 밖으로 확산되어 나오는 과정을 기술한 모델로서 Ge와 Kang, Kim과 Choi 및 본 연구의 반응가스 분위기가 질소와 수소인데 반해 Halldahl 등이 사용한 분위기의 경우 반응 생성물인 H_2O 와 H_2 의 혼합 가스를 사용함으로 해서 반응생성물이 고체 표면으로의 확산에 영향을 준 것으로 판단된다. 그러나 Ge와 Kang이나 Kim과 Choi 및 Halldahl 등 그리고 본 연구에 사용된 AUC입자의 평균 입도 크기가 모두 약 30-40 μm 정도로 작은 입자임을 감안하면 반응생성물의 확산에 의한 영향보다는 보다 더 균일 반응인 핵 생성 및 성장기구에 적용될 것으로 판단된다. AUC 분말을 열분해한 후 얻어지는 무정형 UO_3 로부터 UO_2 로 이어지는 환원반응을 보면 역시 균일 반응인 Avrami모델에 적용되고 있음을 보여주고 있고 각각 단계의 활성화 에너지는 30-31 kcal/mole로 밝혀졌다.

AUC를 원료물질로 하여 얻어진 무정형 UO_3 로부터 환원반응 연구에 있어 중간체 생성 및 반응단계에 관한 연구는 이전에 연구 보고되고 있으나[7], 속도론에 관한 연구는 아직 보고된 바가 없다. 그러나 핵연료 원료인 UO_2 분말을 제조하는 공정이 다양하기 때문에 AUC물질을 제외한 원료물질에 관한 환원반응 연구와 특히 속도론 연구는 매우 포괄적으로 연구되어 왔다. 이전에 연구된 결과들을 Table 4에 정리해 두었다. 이전의 연구를 보면 대부분 $\gamma\text{-UO}_3$ 의 환원반응 연구가 주종이며 또한 본 연구의 경우 비등온 열중량법인데 비해 대부분 등온 열중량으로 속도론을 해석하였다. 특히 시료물질의 무게가 본 연구에 사용된 양이 약 0.008g인데 비해 상당히 많은 양이 사용되었다. 속도론 해석결과를 보면 반응기구가 영차 반응(zero order)에서부터 1차 반응, 상경계 반응 등 다양하게 나타나고 있으며 본 연구 결과인 핵 생성 및 성장반응과도 다른 결과를 보여주고 있다. 일반적으로 기 · 고 반응(gas-solid reaction)의 반응속도를 지배하는 단계를 보면 고체의 외부와 내부에 의한 영향으로 크게 5단계로 구분된다. 1) 가스경막을 통한 확산(diffusion of gas phase), 2) 반응물 표면에의 흡착반응(adsorption of reactant gases on the surface of solid), 3) 상경계 반응(phase boundary reaction, unreacted core model), 4) 고체내에 가스나 이온 종들의 확산에 의한 반응, 5) 핵 생성 및 성장(nucleation and growth)으로 구분된다. 그리고 이와는 달리 고상내부의 비균일반응에 관한 반응기구를 포괄적으로 표현하여 N^{th} 차 반응으로 분류하고도 있다. 그러므로 N^{th} 차의 영차(zero order) 반응을 제외하고는 위 모든 반응기구의 반응정도(α)와 시간의 곡선은 모두 비선형관계를 갖게 된다.

Table 4를 보면 다양한 결정구조를 지니는 UO_3 로부터 UO_2 로 환원 반응되어 가는 과정에서 UO_3 가 U_3O_8 으로 환원반응되는 단계는 주로 영차로 해석되어 오고 있고, U_3O_8 에서 UO_2 로 환원되는 단계의

Table 4. Comparison of the experimental data with previous ones

| | Notz and Mendel | DeMarco and Mendel | Sheila et al. | Dell and Wheeler | Le page and Fane | This work |
|--|---|---|---|---|---|---|
| Experimental | | | | | | |
| Sample material | $\gamma\text{-UO}_3$ | A- UO_3 | $\gamma\text{-UO}_3$ | $\gamma\text{-UO}_3$ | $\beta\text{-UO}_3$ | A- UO_3 |
| Weight(g) | 0.5-4 | 2 | 5 | 0.07 | 0.12 | 8×10^{-3} |
| Size(μm) | - | - | 100-200 | - | 20-1000 | 10 μm |
| Equipment | TG | TG | TG | TG | TG | TG |
| Method | isothermal | isothermal | isothermal | isothermal | isothermal | nonisothermal |
| Temp. range($^{\circ}\text{C}$) | 450-550 | 300-400 | 400-658 | 500-620 | 500-650 | 300-700 |
| Atmosphere(atm) | H_2 , 0.25-1 | H_2 , 1/4-1 | 0.13-1 | 1 | 0.15-1 | 1 |
| Results | | | | | | |
| Reaction steps | 3 steps $\gamma\text{-UO}_3 \rightarrow \text{U}_3\text{O}_8 \rightarrow \text{U}_3\text{O}_{8-x} \rightarrow \text{UO}_2$ | 2 steps $\text{UO}_3 \rightarrow \text{UO}_{2.56} \rightarrow \text{UO}_2$ | 2 steps $\text{UO}_3 \rightarrow \text{U}_3\text{O}_{8 \pm x} \rightarrow \text{UO}_2$ | 2 steps $\text{UO}_3 \rightarrow \text{U}_3\text{O}_8 \rightarrow \text{UO}_2$ | 2 steps $\text{UO}_3 \rightarrow \text{U}_3\text{O}_8 \rightarrow \text{UO}_2$ | 2 steps $\text{UO}_3 \rightarrow \text{U}_3\text{O}_8 \rightarrow \text{UO}_2$ |
| Reaction mechanism & parameter | $\gamma\text{-UO}_3 \rightarrow \text{U}_3\text{O}_{8+}$ | $\text{UO}_3 \rightarrow \text{UO}_{2.56}$ | $\text{UO}_3 \rightarrow \text{UO}_2$ | $\text{UO}_3 \rightarrow \text{UO}_2$ | $\text{UO}_3 \rightarrow \text{U}_3\text{O}_8$ | $\text{UO}_3 \rightarrow \text{U}_3\text{O}_8$ |
| $d\alpha/dt = A \cdot e^{-E/RT} \cdot P^n$ | $n=0.8$ $E=25.2$ | $n=0.6$ $E=26.6$ | $n=0.78$ $E=25-32$ | $E=28$ | $n=0.9$ $E=10.5$ | $E=30.12$ |
| $f(\alpha)$ | $f(\alpha)=\text{Zero order}$ | $f(\alpha)=\text{Zero order}$ | Zero order for high surface area of UO_3 | phase boundary | $f(\alpha)=\text{Zero order}$ | $f(\alpha)=3^{\text{rd}}$ Nucleation and Growth |
| E: activation energy [Kcal/mole] | $\text{U}_3\text{O}_{8-} \rightarrow \text{UO}_2$ | $\text{UO}_{2.56} \rightarrow \text{UO}_2$ | 1st order for low surface area of UO_3 | $\text{U}_3\text{O}_8 \rightarrow \text{UO}_2$ | $\text{U}_3\text{O}_8 \rightarrow \text{UO}_2$ | $\text{U}_3\text{O}_8 \rightarrow \text{UO}_3$ |
| P: partial pressure of H_2 | $n=0.8$ $E=30.6$ | $n=0.4$ $E=39.1$ | | $E=31$ | $n=0.9$ $E=21.1$ | $E=31.43$ |
| $f(\alpha)$: reaction mechanism | $f(\alpha)=\text{Zero order}$ | $f(\alpha)=\text{Zero order}$ | | $f(\alpha)=\text{Zero order}$ | $f(\alpha)=\text{phase boundary} \rightarrow \text{Zero order}$ | $f(\alpha)=4^{\text{th}}$ Nucleation and Growth |

경우는 상경계반응에서 영차 반응으로 연구되어 왔다. 물론 두 반응 단계 공히 수소분압에 의한 영향을 동시에 받고 있다. 이와 달리 본 연구 결과[17-21]는 앞서 언급한 바와 같이 Avrami 모델인 핵 생성 및 성장반응기구에 지배를 받고 있는 것으로 나타나고 있다. 이전에 발표된 결과와 본 연구의 결과와의 차이점을 보면 대략 4가지로 분류할 수 있는데, 실험에 사용한 시료량을 보면 본 연구에 사용된 시료량의 9-600배 정도로 다량을 사용하고 있다. 시료량이 많은 경우 발열 및 흡열반응으로 인해 반응 중심부와 외부와의 온도 구배가 발생함으로써 반응속도에 영향을 줄 것으로 판단할 수 있고, 많은 시료량으로 인해 반응가스와 생성가스의 확산에도 역시 영향을 줄 것으로 판단한다.

다음으로 원료물질의 차이를 들 수 있다. 각각 다른 원료 물질로부터 UO_2 분말을 제조하는 과정에서 서로 상이한 결정구조를 지닌 중간체들이 생성된다. 아직까지는 결정구조가 반응속도에 미치는 영향 등에 관해 보고된 결과는 없다 하더라도 결정구조의 차이는 곧 격자 parameter의 차이로 이어지고 이는 물질자체의 에너지 상태의 차이로 해석되기 때문에 열분해시 영향을 주리라 기대된다.

세 번째 요인으로 입자들의 물리적 특성을 들 수 있는데 Table 4를 보면 실험에 사용된 입자크기가 매우 넓게 사용된 것을 알 수 있다. 실제 입자크기에 따라 활성화 에너지 및 반응기구가 영향을 받고 있음이 보고되고 있으며, 입자가 클수록 확산이나 상경계반응의 영향을 받을 수 있고 입자가 미세할수록 보다 더 균일 반응으로 나타나게 될 것으로 예측할 수 있다.

끝으로 승온 방법의 차이를 들 수 있다. 지금까지 발표된 결과들은 모두 등온 열중량에 의해 속도론을 해석해 왔는데 본 연구는 비등온 열중량 방법을 사용하고 있다.

일반적으로 단일반응계가 아니고 병렬 반응(parallel reaction)이나 직렬 반응(series reaction)과 같은 복합반응 단계의 경우 특히 본 연구와 같이 $\text{UO}_3 \rightarrow \text{U}_3\text{O}_8$ 반응과 $\text{U}_3\text{O}_8 \rightarrow \text{UO}_2$ 반응단계의 활성화 에너지가 크게 차이나지 않고 반응온도 역시 큰 차이가 없는 직렬 반응

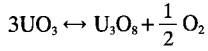
의 경우 등온으로 속도론 해석시 우선 두 반응 단계를 완전분리하기는 어려운 것으로 판단된다. 비록 Notz와 Mendal이 x-ray 분석에 의해 두 단계가 완전히 분리된다고 보고하고 있으나, 이와는 달리 Sheila 등은 Notz와 Mendal과 같은 $\gamma\text{-UO}_3$ 시료로부터의 환원반응 연구결과 두 단계가 분리되지 않고 UO_3 , U_3O_8 , UO_2 가 공존하고 있음을 역시 x-ray로 확인하였다. 그러므로 등온반응에 관한 대부분의 열중량 분석 결과를 보면 $\text{UO}_3 \rightarrow \text{UO}_2$ 반응초기 단계는 서로 혼재된 상태로 존재할 것으로 예상되고 또한 대부분의 비선형 α -time 곡선의 가속 기간(accelating period)은 실제 선형에 가깝기 때문에 대부분 연구결과가 Zero-order반응기구를 제시한 것으로 판단된다.

이에 반해 비등온 열중량 방법은 단일반응계가 아닌 복합반응계 해석에 적합한 방법으로 인식되고 있다. 본 연구에서도 $\text{UO}_3 \rightarrow \text{U}_3\text{O}_8$ 과 $\text{U}_3\text{O}_8 \rightarrow \text{UO}_2$ 반응단계를 깨끗하게 분리할 수 있었다.

그러나 앞서 지적된 실험방법의 상대적 차이에도 불구하고 α -time의 비선형 관계로부터 실제 반응 기구를 추출해 내는 것은 쉬운 작업이 아니다. 우선 본 연구에 사용된 시료를 보면 평균 크기가 30-40 μm 로 비교적 미세한 분말이고 사용된 시료량 역시 다른 효과들을 배제하기 위해 미량을 사용하였다. 일반적으로 입자크기가 작고 시료량이 적을 경우 경막을 통한 가스확산과 입자내 생성물 층을 통한 가스확산은 무시될 수 있고 특히 고체내 우라늄이온이나 산소이온의 이동(mobility)은 상당히 빠른 것으로 보고되고 있다. 이런 관계로 인하여 상경계반응은 무시될 수 있을 것으로 판단한다. 그러면 앞서 제시한 율속 단계 중 위 4가지를 제외하면 결국 반응가스의 고체입자 표면흡착과 생성물의 핵 생성 및 성장기구에 분류할 수 있다. 이미 수소분압이 UO_3 및 U_3O_8 의 환원반응속도에 미치는 영향은 포괄적으로 연구되었다. 본 연구에서는 100% 수소를 사용하였기 때문에 수소분압의 영향은 배제되었다. 따라서 반응가스의 고체입자 표면흡착에 관한 반응속도 표현은 무시되었다.

한편 핵 생성 및 성장기구의 α -time의 전형적인 곡선을 보면 크게 3단계로 구성되어진다. 1) 유도기(induction period), 2) 가속기(accel-

eratory period), 3) 붕괴기(decaying period). 우선 처음 유도기에서는 입자내 원자규모의 변형(strain)과 같은 결함(dislocation)이 존재하는 지역에서부터 새로운 상의 핵(nuclei of new phase)이 생성되고 가속기에서는 생성물의 핵들이 성장(nuclei growth)하며 마지막 붕괴기에서는 성장 핵들의 합체가 일어나면서 반응이 종료하게 된다[22]. 본 연구의 경우 UO_3 가 U_3O_8 으로 환원 반응되는 과정을 보면 UO_3 는 500°C 이상의 비활성 분위기에서 다음과 같은 분해반응이 일어나고 그때의 산소분압은 다음과 같다[8].



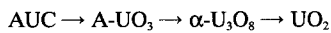
$$\log P_{\text{O}_2}(\text{mmHg}) = \frac{A}{T} + B$$

이때 UO_3 의 격자구조가 U_3O_8 의 격자구조로 전이되면서 발생되는 산소는 U_3O_8 격자틈새에 존재하게 될 것으로 판단되고 틈새 산소는 결합력이 약하기 때문에 쉽게 이동이 가능하며 입자표면에서 수소가 흡착될 경우 틈새 산소의 표면으로 확산 속도는 매우 빨라지게 된다. 그러므로 UO_3 로부터 분해된 단위 U_3O_8 격자가 집단 U_3O_8 격자에 합류하기 위해서(U_3O_8 성장)는 단위 U_3O_8 격자내에 있는 틈새산소가 배출되어야 하고 이렇게 배출된 산소는 결국 표면으로 이동하게 되며 표면에 흡착된 수소에 의해 제거될 것으로 예상된다. 그리고 U_3O_8 에서 UO_2 로 반응되는 과정도 위와 유사할 것으로 기대한다. 만약 이와 같이 핵 생성 및 성장반응기구에 의해 우라늄산화물의 환원 반응이 진행된다면 본 연구결과와도 잘 일치된다고 말할 수 있다.

5. 결 론

Ammonium uranylcarbonate 분말의 분해 반응시 상변화 특성과 반응열 및 반응속도 연구에서 얻어진 결론은 다음과 같다.

(1) AUC 분말은 수소 100 % 분위기에서 다음과 같은 분해과정을 통해 상변화의 특성을 나타내는 반응경로를 가지는 것을 알 수 있었다.



AUC 분말은 분해반응을 통하여 무정형 UO_3 가 되었고 결정화 단계를 거쳐 결정성 $\alpha\text{-U}_3\text{O}_8$ 가 되었다. 온도를 계속 증가시키면 $\alpha\text{-U}_3\text{O}_8$ 으로 환원되었고 최종적으로 UO_2 로 반응되었다.

(2) 반응단계별 반응속도는 Osawa 방법으로 활성화 에너지를 구하고 Zsako 방법으로 반응기구를 구하였다. 결과는 다음과 같다.

| Reaction | Mechanism | E(kcal/mole) |
|--|---------------------------------------|--------------|
| $\text{AUC} \rightarrow \text{UO}_3$ | 2 nd nucleation and growth | 19.5 |
| $\text{UO}_3 \rightarrow \text{U}_3\text{O}_8$ | 3 rd nucleation and growth | 30.12 |
| $\text{U}_3\text{O}_8 \rightarrow \text{UO}_2$ | 4 th nucleation and growth | 31.43 |

참고문헌

1. 원자력 장기발전 종합계획(2차 시안), 과학기술처(1990).
2. Wacklington, J. S., Raven, L. F. and Thorpe: *Br. Nucl. Energy Soc.*, **18**, 283(1979).
3. Kim, B. K., Chang, I. S., Hwang, S. T., Park, J. H., Kim, E. H., Park, J. J. and Choi, C. S.: *Chemical Industry and Technology*, **9**, 373(1991).
4. Assmann, H. and Doerr, W.: "Ceramic Powders", Material Science Monographs 16, Elsevier, 707(1983).
5. Assmann, H. and Bairiot, H.: IAEA Tech. Report Ser., No. 221, 149(1983).
6. Chang, I. S.: Proceedings of the 2nd Korea-Japan Symposium on Separation Technology, Seoul, 519(1990).
7. Halldahl, L. and Nygrem, M.: *J. Nucl. Mater.*, **138**, 99(1986).
8. Corfunke, E. H. P.: "The Chemistry of Uranium", Elsevier Pub. Co.(1969).
9. Friedman, H. L.: *Polym. Lett.*, **7**, 41(1969).
10. Freeman, E. S. and Carroll, B.: *J. Phys. Chem.*, **62**, 394(1958).
11. Doyle, C. D.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **15**, 285(1961).
12. Zsako, J.: *J. Physical Chemistry*, **72**(7), 2406(1968).
13. Ozawa, T.: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **38**, 1881(1965).
14. Ge, Q. and Kang, S.: *Thermochimica Acta*, **116**, 71(1987).
15. Kim, E. H., Park, J. J., Park, J. H., Chang, I. S., Choi, C. S. and Kim, S. D.: *J. Nuclear Materials*, **209**, 294(1994).
16. Halldahl, L. and Toft Sorensen, O.: Proc. 6th Int. Conf. on Thermal Analysis, Bayrath, Germany, 499(1980).
17. Notz and Mendel: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **14**, 55(1960).
18. DeMarco and Mendel: *J. Phys. Chem.*, **64**, 132(1960).
19. Sheila, A.: *Trans. Faraday Soc.*, **57**, 1400(1961).
20. Dell and Wheeler: *Trans. Faraday Soc.*, **58**, 485(1962).
21. Le page and France: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **36**, 87(1974).
22. Tompkins, F. C.: "Treatise on Solid State Chemistry", ed. N. B. Hannay, Plenum Press, New York, **4**(1983).