

AUC 분말의 환원속도에 관한 연구

A Study of Reduction Kinetics of AUC Powder

우문식 · 김응호 · 김연구 · 박진호 · 유재형 ·

한국원자력연구소

대전광역시 유성구 덕진동 150

요 약

AUC 분말의 배소· 환원에 대한 연구를 수소분위기에서 TG-DTA 를 사용하여 수행하였다. AUC 분말의 열분해 과정 중 다양한 상 변화 특성을 XRD 로 확인하였다. AUC 분말의 열분해 반응 메커니즘은

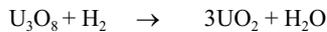


와 같은 3 단계로 나타났다. AUC 분말의 배소· 환원 속도는 비등온열중량법으로 구하였으며, Data 해석은 Osawa 방법과 Zsako 방법으로 구하였다. 그 결과는 다음과 같다.

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

ABSTRACT

A calcination and reduction of AUC has 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;



And, the calcination and reduction kinetics of AUC has been 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 → UO ₃	2 nd nucleation and growth	19.5
UO ₃ → U ₃ O ₈	3 rd nucleation and growth	30.12
U ₃ O ₈ → UO ₂	4 th nucleation and growth	31.43

1. 서 론

현재 국내 원자력 발전소에서 사용되는 핵 연료 UO_2 분말을 제조하는 공정은 크게 습식공정(wet process) 과 건식공정(dry process)로 구분 할 수 있으며 습식공정은 물을 매개로 하고, $UN(UO_2(NO_3)_2)$ 용액이나 UF_6 가스를 출발물질로 사용하여 핵 연료 중간물질을 제조한 다음 배소 및 환원시켜 UO_2 분말로 제조하는 공정으로 중간물질의 화학적 형태에 따라서 AUC(Ammonium Uranyl Carbonate)와 ADU (Ammonium Diuranate Uranyl)공정으로 구분된다.

AUC 공정은 ADU 공정에 비해 몇 가지 중요한 장점을 지니고 있다. AUC 공정으로 제조된 AUC 입자의 평균크기가 $30\mu m$ 로 ADU 에 비해($0.1\mu m$) 매우 큰 입도를 지니고 있기 때문에[1] 불순물의 흡착이 적고 특히 UO_2 분말의 유동성이 탁월해 압분 전처리 단계인 granulation 과 dewaxing 과정이 없이 직접압분이 가능하고[2], 저온 소결이 가능하다[3]. 또한 AUC 침전물 제조시 사용되는 NH_3 와 CO_2 가 수용액상에서 완충 역할을 하기 때문에 pH 제어가 탁월해 공정조업이 매우 용이하다[4]. 이러한 AUC 공정의 장점으로 인해 80 년대 초 핵 연료 물질 개발시 AUC 공정이 채택되었다.

AUC 공정에서 제조된 핵연료 물질들이 갖추어야 할 사양 및 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. 그러나 이러한 중요성에도 불구하고 현재까지 ADU 공정의 UO_2 분말과정에 대한 열분해 연구는 상당히 많은 보고가 되어있으나 AUC 공정의 UO_2 분말과정에 대한 열분해는 몇 편의 정량적 연구결과와 대부분 공정운영에 관련된 정성적인 자료만 보고 되어 있을 뿐, AUC 입자의 배소.환원속도 등은 전혀 보고된 바 없다. 따라서 본 연구에서는 현재 국내에서 상용화 되어 있는 AUC 공정을 사용하여 핵연료 분말 중간물질로 제조되는 AUC 입자의 배소.환원시 분말의 상변화 특성과 반응속도 등에 대하여 연구하였다.

2. 실험 및 분석

실험에 사용된 AUC 분말은 본 연구소 중수로용 핵연료 분말제조 공장에서 생산된 $UN(uranyl\ nitrate, UO_2(NO_3)_2)$ 용액에 탄산가스와 암모니아 가스를 반응시켜



와 같은 화학방정식을 통하여 제조된다. 제조된 AUC 분말을 여과 및 세척과정을 거친 후 건조하여 시료로 사용하였으며 AUC 분말의 열분해(배소.환원)반응 및 분석을 위해서 시차열분석기 및 열중량 분석기(TG-DTA92, Setaram Co)를 사용하였고 열분해 실험을 위한 분위기 가스는 고순도 (99.999%) 수소가스를 사용하였다. 매 실험당 AUC 는 약 15mg 이 사용하였고, 수소의 유량은 50cc/min 으로 일정하게 유지시켰다. 그리고 열분해 속도의 활성화 에너지를 측정기 위해 승온속도는 2, 5, 7.5, 10 °C/min 으로 4 가지가 사용되었고 800 °C 에 이르면 모든 반응을 종료 시켰다. 이와 같이 열분석기를 이용해서 승온 속도별로 얻어진 반응정도(α)와 온도 자료로 부터 각 반응단계 활성화 에너지와 반응 기구를 구하였다. 시료를 승온 시킬 때 흡열 및 발열 반응이 일어나는데 흡열 및 발열 과정을 거칠 때 마다 매 시료를 다시 상온까지 냉각시켜 반응과정 중 생성되는 중간 생

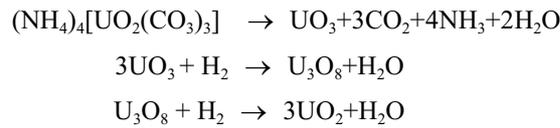
성물들의 성분을 X-ray 회절분석기(Rigaku/Max-3C,2θ=10 – 60,CuKα)로 확인 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 상변화 특성

AUC 가 수소분위기하에서 열분해되고 환원반응되는 전형적인 TG-DTA 곡선은 Fig.1 과 같고 흡열과 발열을 거치는 과정에서 채취된 시료들의 X-ray 분석결과는 Fig.2 와 같다. DTA 곡선을 보면 AUC 는 300°C 이하에서 하나의 흡열과정을 거친 후 두개의 발열피크가 나타나는데 각 과정을 거친 시료는 각각 무정형 UO_3 , $\alpha-U_3O_8$ 및 UO_2 로서 이전에 얻어진 결과와 일치한다. 다시 Fig.1 의 TG 곡선을 보면 300°C까지 급격한 무게 감량이 있고 이어서 410~440°C와 440°C~490°C사이에 두 차례에 걸쳐 작은 무게감량이 일어나고 있다. 이러한 무게변화 과정은 DTA 현상과 역시 일치하고 있다.

AUC 가 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 주지않고 있기 때문에 AUC 가 UO_2 로 반응되는 과정은 다음과 같은 3 단계 화학양론 반응단계로 표시할 수 있다.



3.2 단계별 반응속도

가열속도에 따른 TG 곡선들은 Fig.3 과 같다. 가열속도에 관계없이 TG 곡선들은 300°C 까지 큰 무게감량을 보이고 다시 두개의 작은 무게감량을 보여주고 있다. 앞서 상분석 결과에서 밝혀진 반응단계와 잘 일치하고 있다. 상분석 결과 각 반응단계별로 나누어 $\alpha-T$ 자료를 구하였다. 특히 AUC 에서 UO_3 반응단계의 경우 잔류량의 영향으로 반응말기에 tail 이 형성되기 때문에 98%반응이 진행되었을 때에는 100%반응으로 간주하고 $\alpha-T$ 자료를 구하였다. Fig.4 는 가열속도에 따른 각 반응단계별 $\alpha-T$ 곡선 들이다. 이 $\alpha-T$ 곡선 이용하여 각 반응단계별 활성화에너지(E)를 구하기 위하여 본 연구에서는 Ozawa 가 제시한 방법[5] 즉,

$$\log \beta_j = -\log C - 0.4567 \frac{E}{RT_j} \quad (1)$$

(1)식을 이용하여 서로 다른 가열 속도(β)로부터 구한 여러 개의 $\alpha-T$ 곡선에서 일정한 전환율(α)이 되는 온도(T)에 따라 가열속도를 plotting 하여 구한 직선의 기울기로부터 E 를 구하였다.

Fig.5 는 각 반응기구의 활성화에너지를 보여주는 Ozawa plot 이다. AUC 에서 UO_3 로의 열분해 활성화에너지는 $E=19.8 \text{ Kal/mole}$ 이고 UO_3 에서 U_3O_8 그리고 U_3O_8 에서 UO_2 까지의 환원반응에너지는 각각 30.12, 31.46 kal/mole 이었다

그리고 각 반응단계별 반응메카니즘을 구하기 위하여 Zsako 가 제시한 방법[6]을 사용하였다. 이

방법은 반응기구($g(\alpha)$)와 온도항($p(x)$)의 차이(B)가 일정하다는 의미에서 출발하며 (2)식과 같이 주어진다.

$$\log g(\alpha) - \log p(x) = \log \frac{k_0}{\beta} \frac{E}{R} = B \quad (2)$$

(2)식에서 속도 상수 k_0 는 일정하고 앞서 Osawa 방법으로 활성화 에너지 E 를 구하였으므로 E 역시 상수가 되고, 가열속도와 기체상수 역시 일정하기 때문에 결국 B 는 상수가 된다.

그리고 Doyle approximation[7]에 의해 $\log p(x) = -2.315 - 0.4567 \frac{E}{RT}$ 를 식(2)에 적용하면 $g(\alpha)$ 와

온도 T 사이의 함수 관계로 정리된다. 그러므로 Table 1에 주어진 임의 반응기구 $g(\alpha)$ 를 선택하면 각 (α_i, T_i) 에 따라 B_i 값이 결정되고 r 회 결과에 따른 평균 \bar{B} 를 결정하여 반응기구에 대한 오차

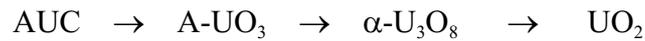
$\delta = \sqrt{\frac{(B_i - \bar{B})^2}{r}}$ 값이 최소가 되는 반응기구를 각 단계별 반응기구로 선정 하였다. 그 결과는

Table 2와 같으며, 반응단계에 관계없이 모두 nucleation and growth model을 제시하고 있다.

4. 결 론

Ammonium uranyl carbonate 분말의 분해반응시 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 $\alpha\text{-UO}_3$ 가 되었다. 온도를 계속 증가 시키면 $\alpha\text{-U}_3\text{O}_8$ 으로 환원 되었고 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)
AUC \rightarrow 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

감 사

본 연구는 과학기술부의 원자력 연구개발 중장기 계획사업의 일환으로 수행된 연구결과입니다.

참고문헌

1. 김병구, 장인순, 황성태, 박진호, 김응호, 박장진, 최청송: 화학공학과기술, (5), 373 (1991).
2. Assmann, H. and Doerr, W. : "Ceramic powders", Material Science Monographs 16, Elsevier, 707(1983).

3. Assmann, H. and Bairiot, H. : IAEA Tech.Report Ser.No.221,149(1983).
4. Chang, I.S. : Proceedings of the 2nd Korea-Japan Symposium on Separation Technology, Seoul, 519(1990).
5. Ozawa, T. : Bull. Chem. Soc. Jpn., 38, 1881(1965).
6. Zsako,J. : J. Physical Chemistry, 72(7),2406(1968).
7. Doyle,C.D. : J. Appl. Polym. Sci., 15, 285(1961).

Table 1. F(α) and g(α) with different mechanisms

$$\left(\frac{d\alpha}{dt} = kf(\alpha), g(\alpha) = \frac{d\alpha}{f(\alpha)}\right)$$

Mechanism	f(α)	g(α)	Remark
<u>Nucleation and growth model</u>			
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
<u>Phase boundary model</u>			
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
<u>Diffusion model</u>			
1-dimensional	$1/2\alpha$	α^2	Cylindrical symmetry
2-dimensional	$1/- \ln^{(1-\alpha)}$	$(1-\alpha) \ln^{(1-\alpha)} + \alpha$	Spherical(Jander)
3-dimensional	$3(1-\alpha)^{2/3}/2[1-(1-\alpha)^{1/3}]$	$[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2$	Spherical(Ginstling)
4-dimensional	$3/2[(1-\alpha)^{-1/3}-1]$	$(1-2\alpha/3)-(1-\alpha)^{2/3}$	Brounstein)
<u>Nth-order model</u>			
Zero order	1	α	
First order	$(1-\alpha)$	$-\ln(1-\alpha)$	
Second order	$(1-\alpha)^2$	$-[1-(1-\alpha)^{-1}]$	

Table 2. Activation energy and reaction mechanism according to Calcination and reduction of AUC

Reaction	Activation Energy Kcal/mole	Mechanism,f(α)	δ ,Error
AUC \longrightarrow UO ₃	19.5	$2(1-\alpha)[- \ln^{(1-\alpha)}]^{1/2}$	5.12×10^{-3}
UO ₃ \longrightarrow U ₃ O ₈	30.12	$3(1-\alpha)[- \ln^{(1-\alpha)}]^{2/3}$	1.18×10^{-2}
U ₃ O ₈ \longrightarrow UO ₂	3 1.43	$4(1-\alpha)[- \ln^{(1-\alpha)}]^{3/4}$	1.07×10^{-2}

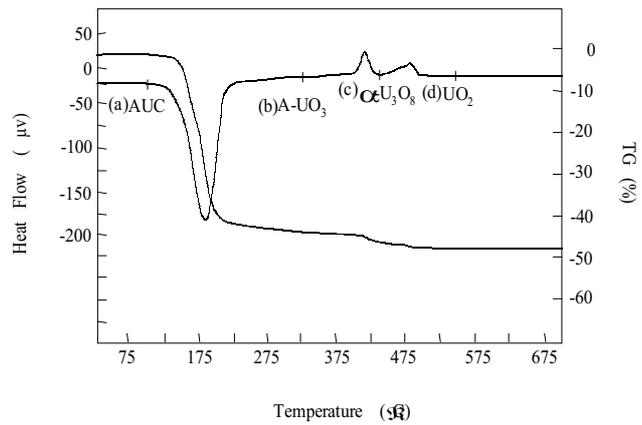


Fig.1 DTA and TG curves for thermal analysis of AUC

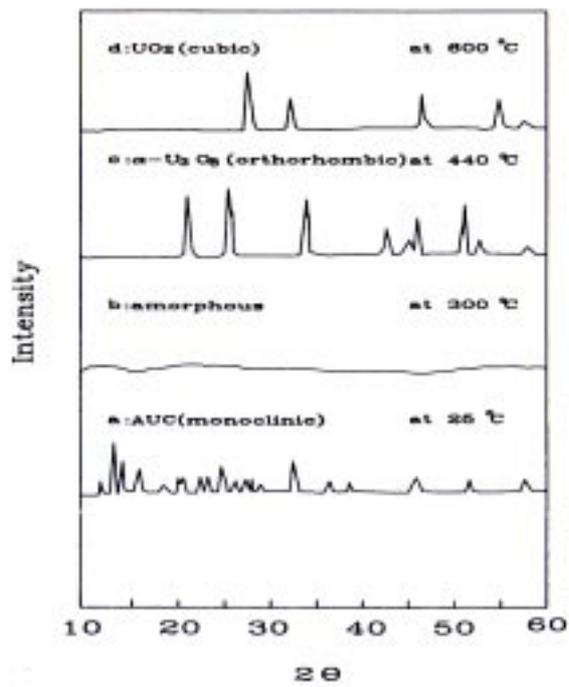


Fig.2. X-ray diffraction patterns of uranium compounds heat-treated in hydrogen atmosphere.

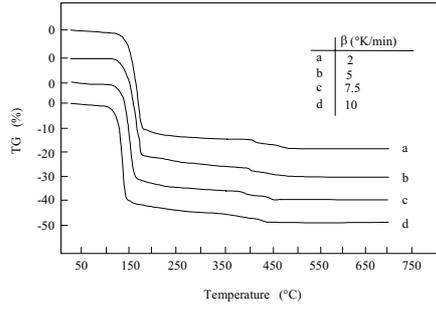


Fig.3 TG diagram of AUC with heating rate

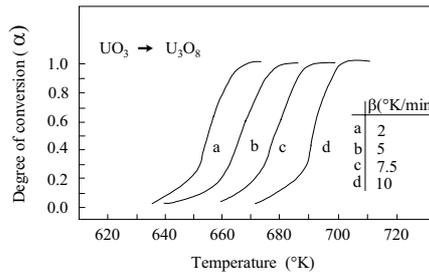
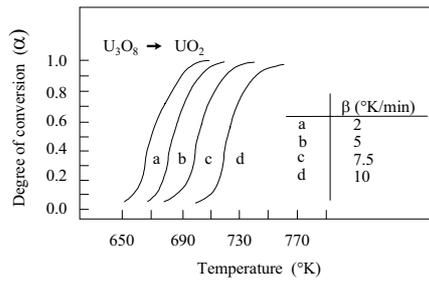
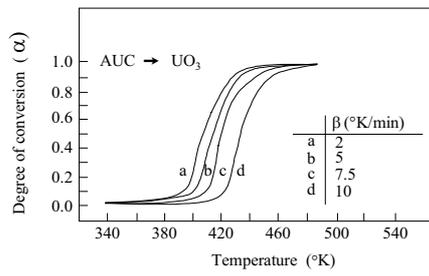


Fig.4 Conversion temperature curves for multi-reaction with Different heating rate

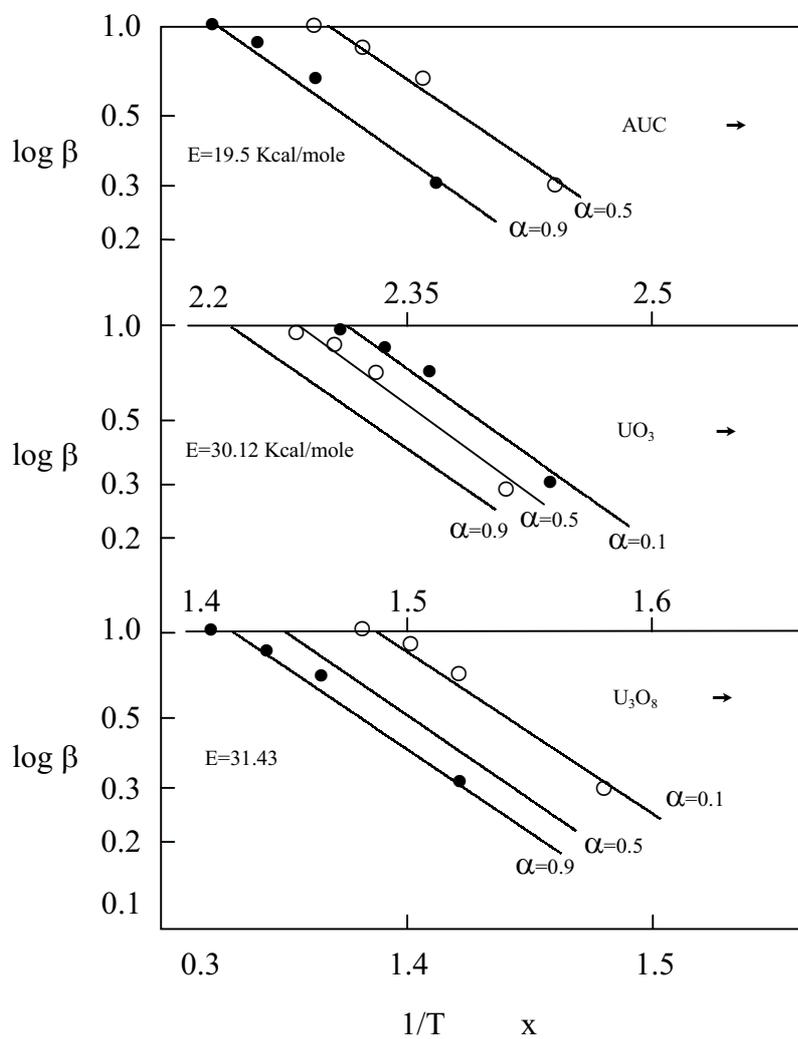


Fig.5 Osawa plots for calcination and reduction kinetics of AUC