

'96춘계학술발표회 논문집  
한국원자력학회

암모늄 우라닐 나이트레이트의 열분해 및 환원반응

김병호, 조병렬, 최윤동, 박진호, 황성태  
한국원자력연구소  
문재철  
충북대학교  
이기영  
전남대학교

요 약

본 연구는 MDD(modified direct denitration)공정의 주 우라늄염인 암모늄 우라닐 나이트레이트의 화학특성을 밝히고 이들 화합물의 열분해 및 환원반응의 반응기구에 대하여 조사되었다. 암모늄 우라닐 나이트레이트는 제조 조건에 따라  $\text{NH}_4\text{UO}_2\text{NO}_3$ 와  $(\text{NH}_4)_2\text{UO}_2(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 의 두가지 형태의 복염으로 존재함이 화학 및 원소분석, X선 회절 분석, 그리고 적외선 분광분석에 의하여 확인되었다. 암모늄 우라닐 나이트레이트는 질소분위기에서  $\text{NH}_4\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3 \rightarrow \text{Amorphous UO}_3 \rightarrow \alpha\text{-UO}_3 \rightarrow \text{U}_3\text{O}_8 \rightarrow \alpha\text{-U}_3\text{O}_8$ 의 경로를 따라서 열분해 되며, 수소분위기에서는  $\text{NH}_4\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3 \rightarrow \text{UO}_3 \rightarrow \text{U}_3\text{O}_8 \rightarrow \text{U}_4\text{O}_9 \rightarrow \text{UO}_2$ 의 경로로 환원되었다.

1. 서론

지금까지 개발되어 공업적으로 사용되고 있는 변환 및 재변환 공정으로서는 습식공정인 AUC, ADU공정, 건식 공정인 IDR공정 등 약 8개의 공정으로 추산되며 이들 공정으로부터 생산된  $\text{UO}_2$  분말은 핵연료용 소결체로서의 엄격한 품질기준을 완전히 충족시키지 못하고 있다. 다양한 출발 물질에는 적합하지 않거나 또는 많은 양의 폐기물을 발생시키는 등 각각의 공정 나름대로의 단점들을 가지고 있다. 이러한 단점을 해결하기 위하여 분말의 전처리 공정의 채택, 폐기물처리를 위한 후처리 공정 등의 개발이 시도되고 있으나 만족스럽지 못한 상태이다. 이러한 다양한 요구 조건을 만족시키고 폐기물처리 공정을 포함하는 전 공정의 경제성 면에서 가장 유리한 것으로 알려진 MDD(modified direct denitration)공정의 개발은 원자력 에너지의 확보를 위하여 매우 의미 있는 일이라 하겠다.

한편 암분체의 소결성은 일반적으로 분말특성에 크게 영향을 받는 것으로 알려져 있고 이때 분말특성은 precursor가 최종  $\text{UO}_2$ 로 변환되는 과정에서 대부분 제어됨을 알 수 있다.<sup>1)</sup> 그러므로 precursor의 열분해 및 환원반응 경로를 규명하는 것이 중요하며 이를 위하여 1960년대 이후로 MDD 공정의 precursor인 암모늄 우라닐 나이트레이트의 열분해 및 환원반응에 관한 연구가 다양하게 수행되어 오고 있으나 그 반응기구에 대하여 자세히 밝혀진 바 없다.

Double salt(암모늄 우라닐 나이트레이트)의 제조에 관한 연구를 보면 double salt 제조 변수는 온도, 공급속도, 우라늄 농도, 암모늄 나이트레이트 농도 등이 있으며, 이들 생성조건에 따라 서로 다른 조성을 가진 화합물이 생성되는 것으로 알려지고 있으며, 특히 이러한 암모늄 나이트레이트의 존재가 우라늄 산화물의 소결성을 크게 향상시킨다.

Colani는  $(\text{NH}_4)_2\text{UO}_2(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 만이 평형상태에서 안정한 salt로 존재함을 보고한바 있고 Staritzky와 Truitt<sup>2)</sup>는 비평형 상태에서  $(\text{NH}_4)_2\text{UO}_2(\text{NO}_3)_4$ 와  $\text{NH}_4\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3$ 의 존재를 관찰하였다. 그리고 trinitrate salt는 산성용액하에서는 일정한 형태를 가지고 있으며 이러한 화합물에 대한 분광학적인 자료인 refractive index, optic angle, color등이 보고된바 있다.<sup>2)</sup> 또한 나이트레이트 용액중에서  $\text{NH}_4^+/\text{UO}_2^{2+}$ 의 몰비가 1:1과 2:1에서 형성된 complex는 각각  $\text{NH}_4\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{UO}_2(\text{NO}_3)_4$ 이라는 연구결과가 보고되어 있다.<sup>3)</sup> 한편 double salt는 수소분위기에서  $\text{UO}_3$ 로 열분해 되고 이후에  $\text{U}_3\text{O}_8$ 으로 자체 환원되어  $\text{UO}_2$ 로 최종 환원되는 경로를 가질 것으로 추측된다.

본 연구에서는 암모늄 우라닐 나이트레이트의 화학적 특성을 파악하고 열분해 및 환원과정에서 생성된 중간물질의 특성을 규명하여, 소결성이 향상된  $\text{UO}_2$ 를 제조하는데 필요한 기초자료를 얻고자 하였다.

## 2. 실험

### 가. Double salt 제조 실험

Double salt 제조에는  $\text{UO}_2$  pellet 을 질산에 용해하여 생성된 우라닐 나이트레이트 용액 [ $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ ]과 GR급 암모늄 나이트레이트 용액이 사용되었다.

제조 조건을 달리하여 double salts의 화학특성 규명을 위한 두 가지의 시료를 준비하였다. 첫 번째로 diammonium uranyl tetranitrate dihydrate를 제조하기 위하여 1.0M  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  25ml와 2.14M  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ 를 비이커에 채취한 후 hot plate상에서 혼합하면서  $\text{UO}_3$ 를 소량 첨가시켰다. 이는 혼합용액내 가수분해성 산도를 감소시킴으로서 diammonium uranyl tetranitrate dihydrate만을 선택적으로 생성시키기 위한 것이다. 상기용액을 일정시간동안 가열한 후 실온에서 서서히 냉각시킴으로서 첫 번째 시료를 얻었다. 두 번째로 ammonium uranyl trinitrate를 제조하기 위하여 75 wt %  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 25 wt %  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ 를 증류수에 용해시킨 후 진한질산 소량을 첨가시켰다. 이어서 상기시료를 일정시간동안 가열하여 증발시킨 후 실온에서 방치시킴으로서 두 번째 시료를 얻었다

### 나. 암모늄 우라닐 나이트레이트의 열분해 및 환원실험

Double salt의 열분석에 사용된 분위기 가스는 double salt의 열분해반응을 위하여 질소가스가 그리고 환원반응 실험에 대하여서는 수소가스가 사용되었다. 그리고 이 실험에서 질소가스의 유량은 10ml/min, 수소가스의 유량은 20ml/min, 가열온도는 5~10 °C/min로 하였으며 온도 범위는 상온에서 800°C 까지로 하였다. 또한 암모늄 우라닐 나이트레이트가 질소와 수소분위기에서 열분해 및 환원되는 과정을 확인하기 위하여 시료를 각 분위기에서 일정온도, 즉 170°C, 310°C, 390°C, 480°C, 600°C, 800°C 까지 열분해 시키고 생성된 시료에 대하여 적외선 분광 분석과 X-선 회절 분석을 수행하였다.

### 다. 시료분석

제조된 암모늄 우라닐 나이트레이트의 우라늄, 나이트레이트, 암모니아 조성은 화학 성분 분석 및 원소분석으로 확인하였다. X-선 회절분석은 주사속도를 0.5°/min 으로 하고 2θ 값을 10°에서 70°까지 변화시켜 수행하였으며, FT-IR 분석은 시료를 KBr에 희석시켜 pellet 형태로 제조하여 400-4000cm<sup>-1</sup>의 범위에서 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 가. 암모늄 우라닐 나이트레이트의 성분과 구조

앞에서 언급된 방법에 의하여 제조된 각 double salts의 정량적인 화학 분석 결과 및 원소 분석 결과와 양론적으로 계산된 결과가 Table 1과 2에 나타나 있다. 표에 나타난바와 같이 diammonium uranyl tetranitrate dihydrate와 ammonium uranyl trinitrate의 계산치가 실험에 의하여 제조된 double salts의 화학적 조성과 거의 일치하는 것으로 보아 두 가지 형태의 double salts의 존재를 확인할 수 있었다.

Table 1. Chemical analysis of ammonium uranyl nitrate.

Type	Component	Composition(wt%)	
		By analysis	Calculated
$(\text{NH}_4)_2\text{UO}_2(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	U	41.3	40.35
	$\text{NO}_3^-$	40.5	42.03
	$\text{NH}_3$	5.5	5.76
	$\text{H}_2\text{O}$	5.7	6.10
$\text{NH}_4\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3$	U	47.6	50.22
	$\text{NO}_3^-$	39.3	39.23
	$\text{NH}_3$	3.6	3.58

Table 2. Elemental analysis of ammonium uranyl nitrate.

Type	Element	Composition(wt%)	
		By analysis	Calculated
$(\text{NH}_4)_2\text{UO}_2(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	N	13.3	14.2
	H	1.8	2.0
$\text{NH}_4\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3$	N	11.5	11.8
	H	0.8	0.8

Table 3은 두 종류의 암모늄 우라닐 나이트레이트의 X-선 회절 분석결과를 보여주고 있다.  $\text{NH}_4\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3$ 의 경우에 d-spacing 값이 6.15일 때 최대 intensity를 가지고 있으며  $(\text{NH}_4)_2\text{UO}_2(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 의 최대 intensity는 d-spacing 값이 4.4일 때 나타났다. 이외에도  $2\theta$  값

Table 3. X-ray diffraction data.

By this study					
$(\text{NH}_4)_2\text{UO}_2(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		$\text{NH}_4\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3$			
d(A°)	100 I/I <sub>0</sub>	d(A°)	100 I/I <sub>0</sub>	d(A°)	100 I/I <sub>0</sub>
6.582	19	6.15	100	2.26	23
6.444	15	4.72	21	2.18	42
5.679	40	4.32	23	2.04	23
4.40	99	4.08	58	2.02	35
3.75	30	3.76	28	1.88	28
2.71	34	3.72	93	1.87	31
2.51	17	3.15	31	1.84	23
2.23	17	3.07	42	1.73	21
2.16	42	2.91	35	1.44	23
1.70	13	2.69	33		
1.51	15	2.57	26		
1.47	13	2.33	58		

에 따른 주요피크의 위치와 강도가 상이하다. 이와 같은 결과로부터 암모늄 우라닐 나이트레이트의 생성 조건에 의하여 다른 종류의 double salt, 즉  $\text{NH}_4\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3$ 와  $(\text{NH}_4)_2\text{UO}_2(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 가 생성됨을 확인하였다.

Table 4는  $(\text{NH}_4)_2\text{UO}_2(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 와  $\text{NH}_4\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3$ 의 FT-IR 분석결과를 보여주고 있다.  $(\text{NH}_4)_2\text{UO}_2(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 의 경우  $3,320\text{cm}^{-1}$ 에서 O-H 결합신축진동에 의한 결정수의 흡수피크가 나타나고  $3,140\text{cm}^{-1}$ 에서 암모늄의 존재를 나타내는 흡수피크가 관찰되었으며,  $1,020\text{cm}^{-1}$ 와  $863\text{cm}^{-1}$ 에서 우라닐기로 보여지는 흡수피크들이 나타났다.  $\text{NH}_4\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3$ 의 경우  $(\text{NH}_4)_2\text{UO}_2(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 에서 나타났던 O-H의 흡수피크는 열분해 과정에서 분해됨으로 인하여 완전히 사라지고, 암모늄의 신축 진동 피크는 1 mol의  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ 가 분해됨으로서 약화됨과 동시에 왼쪽으로 약간 이동된  $3,280\text{cm}^{-1}$ 에서 관찰되었다. 우라닐기는  $(\text{NH}_4)_2\text{UO}_2(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 와 마찬가지로  $1,021\text{cm}^{-1}$ 와  $863\text{cm}^{-1}$ 에서 확인되었다.

Table 4. Infrared spectra data.

Type	Wave Number( $\text{cm}^{-1}$ )		
	$\nu_{\text{O-H}}$	$\nu_{\text{NH}_4^+}$	$\nu_{\text{UO}_2^{2+}}$
$(\text{NH}_4)_2\text{UO}_2(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3,320	3,140	1020, 863
$\text{NH}_4\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3$	-	3,280	1021, 863

두 가지의 double salts에 대하여 thermogravimetric analysis(TGA)가 수행되었다. Table 5는 질소분위기에서  $(\text{NH}_4)_2\text{UO}_2(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 와  $\text{NH}_4\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3$ 의 열분해 결과를 보여주고 있다. 이 표에 나타난 바와 같이  $(\text{NH}_4)_2\text{UO}_2(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 는 3가지의 명백한 단계, 즉 결정수의 용해 및 dehydration,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ 의 분해,  $\text{UO}_3$ 로의 전환을 거치면서 열분해되며  $\text{NH}_4\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3$ 는  $\text{UO}_3$ 로 변환되는 과정만을 거치면서 열분해 된다.

Table 5. Thermogravimetric analysis data.

Type	Atmosphere	Thermal Decomposition Process
$(\text{NH}_4)_2\text{UO}_2(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{N}_2$	<ul style="list-style-type: none"> <li>· Melting of <math>\text{H}_2\text{O}</math> : <math>36^\circ\text{C}</math></li> <li>· Dehydration  <math>(\text{NH}_4)_2\text{UO}_2(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{-110.3^\circ\text{C}} (\text{NH}_4)_2\text{UO}_2(\text{NO}_3)_4 + 2\text{H}_2\text{O}</math></li> <li>· Decomposition of 1 mol <math>\text{NH}_4\text{NO}_3</math>  <math>(\text{NH}_4)_2\text{UO}_2(\text{NO}_3)_4 \xrightarrow{118^\circ\text{C}} (\text{NH}_4)_2\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3 + \text{NH}_4\text{NO}_3</math></li> <li>· Conversion to <math>\text{UO}_3</math>  <math>\text{NH}_4\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3 \xrightarrow{267^\circ\text{C}} \text{UO}_3 + \text{N}_2\text{O}_5 \uparrow + \text{N}_2\text{O} \uparrow + 2\text{H}_2\text{O} \uparrow</math></li> </ul>
$(\text{NH}_4)_2\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3$	$\text{N}_2$	<ul style="list-style-type: none"> <li>· Conversion to <math>\text{UO}_3</math>  <math>\text{NH}_4\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3 \xrightarrow{242^\circ\text{C}} \text{UO}_3 + \text{N}_2\text{O}_5 \uparrow + \text{N}_2\text{O} \uparrow + 2\text{H}_2\text{O} \uparrow</math></li> </ul>

나. 암모늄 우라닐 나이트레이트의 열분해 및 환원

1) TG/DAT 결과 본 연구에서 제조된  $\text{NH}_4\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3$ 를 질소 및 수소분위기에서 열분해 및 환원시킨 DTA 결과, 질소분위기의 경우  $250^\circ\text{C}$ 에서  $350^\circ\text{C}$ 까지의 온도범위에 걸쳐 흡열반응이 일어나고  $600^\circ\text{C}$  근처에서 또다시 미세한 흡열반응이 일어난다. TG 곡선상의 무게 감량을 계산한 결과 이들은 각각  $\text{UO}_3$ 와  $\text{U}_3\text{O}_8$ 으로 확인되었다. 수소분위기의 경우 열분해 및 환원반응은 네 단계로 이루어지며  $290^\circ\text{C}$  근처에서 흡열반응이 광범위하게 일어나고,  $360^\circ\text{C}$ 에서 무게감량이 있는 후  $465^\circ\text{C}$ 와  $506^\circ\text{C}$ 에서 두개의 발열반응이 일어난다. TG 곡선으로부터 이들을 분석한 결과 각각  $\text{UO}_3$ ,  $\text{U}_3\text{O}_8$ ,  $\text{U}_4\text{O}_9$ ,  $\text{UO}_2$ 를 거치면서 열분해 및 환원반응이 진행되는 것으로 추정할 수 있으며 이에 대한 것은 X-선 및 회절분석에 의하여 다시 확인되었다.

#### 가) X-선 결과

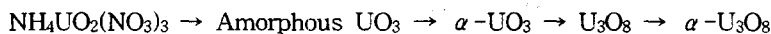
질소분위기의 경우 305°C에서  $\text{NH}_4\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3$ 가 열분해 됨으로서 무정형의  $\text{UO}_3$ 가 형성되고 이러한 현상은 390°C에서도 마찬가지로 계속된다. 480°C에서 무정형  $\text{UO}_3$ 는  $\alpha\text{-UO}_3$ 로 완전히 상변화가 일어나고 600°C에서의 열분해 생성물은  $\text{U}_3\text{O}_8$ 로 확인되었다. 계속해서  $\text{U}_3\text{O}_8$ 가 800°C까지 열처리되면 최종적으로  $\alpha\text{-U}_3\text{O}_8$ 으로 열분해 됨이 확인되었다. 수소분위기의 경우  $\text{NH}_4\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3$ 가 305°C까지 열분해 되면  $\text{UO}_3$ 가 형성되고 계속하여 390°C까지 열처리된 후에는  $\text{U}_3\text{O}_8$ 으로 완전하게 상전이가 일어난다. 이후에 480°C까지 열처리되면 발열반응을 거치면서 질소분위기에서는 나타나지 않았던  $\text{U}_4\text{O}_9$ 이 생성되고 600°C에 이르면  $\text{U}_4\text{O}_9$ 상은 완전히 소멸되고  $\text{UO}_2$ 상만이 존재하게 된다.

#### 나) FT-IR 분석 결과

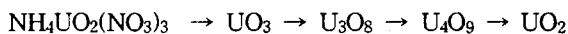
질소분위기에서 각 온도에 따라 반응을 거치고 난 시료들의 FT-IR 분석결과가 Fig. 1(a),(b),(c),(d)에 나타나 있다. Fig. 1(a)는  $\text{NH}_4\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3$ 의 FT-IR 분석결과로서  $3,000\text{-}3,500\text{cm}^{-1}$ 과  $1413\text{cm}^{-1}$ 에서  $\text{NH}_4^+$ 에 의한 진동흡수피크가 나타나고  $1020\text{cm}^{-1}$ ,  $961\text{cm}^{-1}$ 에서 우라닐기의 U-O 결합신축 진동에 의한 흡수피크가 보여진다. 390°C까지 열처리된 시료의 FT-IR 분석결과[Fig. 1(b)]를 보면  $918\text{cm}^{-1}$ 에서 amorphous- $\text{UO}_3$ 의 흡수피크가 나타나 있다. Fig.1(c)는 480°C까지 열처리된 시료의 FT-IR 결과로서 이미 X-ray 회절분석에서 확인되었던  $\alpha\text{-UO}_3$ 의 흡수피크가  $921\text{cm}^{-1}$ 에서 새로이 나타났다. Fig.1(d)는 600°C까지 반응이 완결된 시료들의 FT-IR 분석결과로서  $732\text{cm}^{-1}$ 에서 새로운 흡수피크가 나타나는데 이것은  $\text{U}_3\text{O}_8$ 의 흡수피크로서 확인되었다. 한편 수소분위기에서 각 온도에 따라 반응을 거치고 난 시료들의 FT-IR 분석결과 (Fig.2)를 보면 305°C까지 반응을 마치고난 시료의 경우 무정형  $\text{UO}_3$  대신에  $\text{UO}_3$ 에 의한 흡수피크가 보여지는 것이 질소분위기 경우와 다른 점으로 나타나 있다. 또한 390°C까지 반응을 거치고 난 시료는  $738\text{cm}^{-1}$  부근에서 비교적 넓은 흡수피크가 형성되는데 이는  $\text{U}_3\text{O}_8$ 에 의한 흡수피크로 확인되었다. 480°C까지 반응을 거치고 난 시료의 경우에는  $897\text{cm}^{-1}$ 에 작은 흡수피크가 형성되는 것을 볼 수 있는데 이 흡수피크는  $\text{U}_4\text{O}_9$ 에 의한 흡수피크로 보인다. 최종적으로 600°C, 800°C까지 환원반응이 진행된 시료의 경우  $900\text{cm}^{-1}$ 에서  $\text{UO}_2$ 에 의한 흡수피크가 나타났다.

지금까지 살펴본  $\text{NH}_4\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3$ 의 열분해 및 환원반응경로를 다음과 같이 요약할 수 있다.

질소분위기에서



수소분위기에서

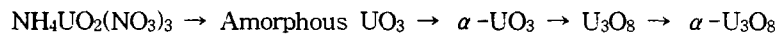


## 4 결 론

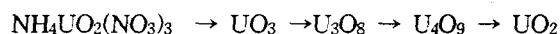
가. 본 연구에서 생성조건에 따라 제조된 암모늄 우라닐 나이트레이트는 각각  $\text{NH}_4\text{UO}_2\text{NO}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{UO}_2(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 이라는 것이 확인되었다.

나. 암모늄 우라닐 나이트레이트의 열분해 및 환원경로는 다음과 같다.

- 질소분위기에서



- 수소분위기에서



## 참고문헌

1. 박진호, 김병호 외, KAERI/RR-1452/94
2. J. W. Mellor, A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry, Vol. XII, Longmans, Green and Company, New York (1947), p.125.
3. P.A. Hass and W. B. Stines, "Method for Improved Decomposition of Metal Nitrate Solutions," U.S. Patent 4,409,157 (Oct. 11, 1983).

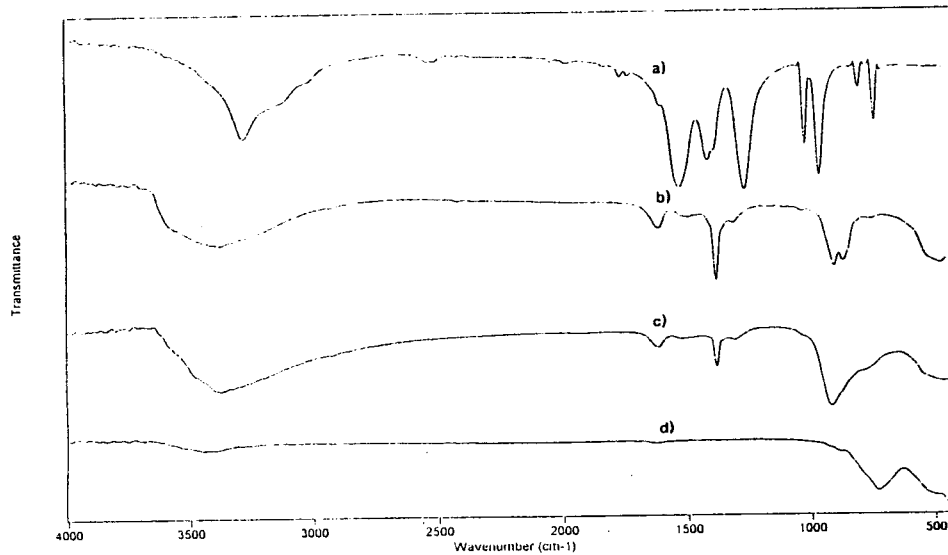


Fig. 1. Infrared spectra of intermediates from  $\text{NH}_4\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3$  in nitrogen atmosphere at: a) room temp., b) 305°C, c) 480°C, d) 600°C

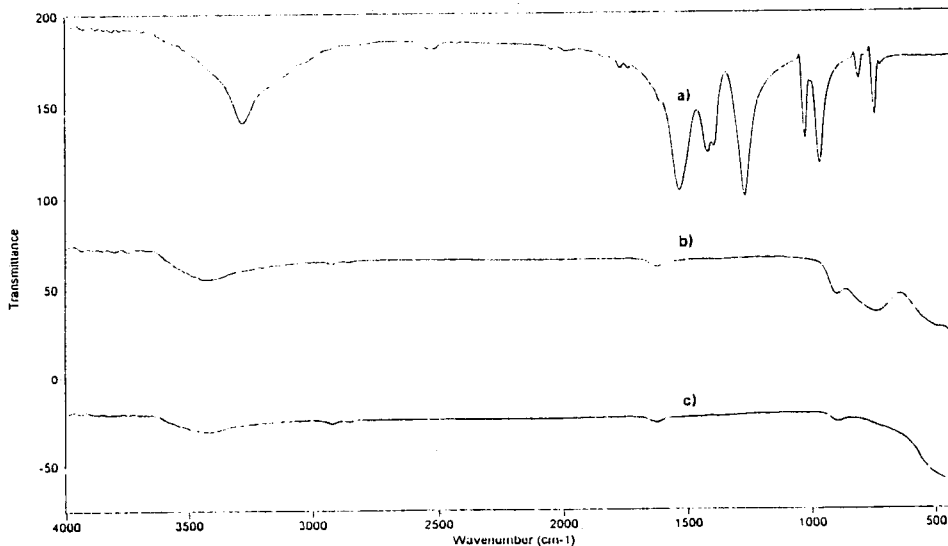


Fig. 2. Infrared spectra of intermediates from  $\text{NH}_4\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3$  in hydrogen atmosphere at: a) 170°C, b) 305°C, c) 600°C