

<技術報告書>

# 電氣定着法에 의한 우라늄의 回收效果

李秉基 · 洪鍾叔 · 鄭來益

韓國에너지研究所 大德工學센터

## 要 約

알파放出核種인 우라늄을 混合 Oxalate-Chloride 溶液으로 부터 低廉한 價格의 stainless steel 陰極板에 電氣定着시켰다.

電氣定着 最適條件은 定着時間, 初期電流, 電極間의 距離, 電解液의 pH, 陰極의 定着面積 및 電解液中的의 우라늄試料濃度에 따라 決定되었다.

標準우라늄 純粹溶液(NBS 960 窒氧化物)을 사용하여 3回 反復된 實驗으로 定着時間 60分만에 90% 信賴度에서 計測器의 誤差가 4%일 때 平均 99% 以上の 回收率을 얻었다.

## 1. 序 論

放射線 體內被曝管理에 있어서 알파放射能測定을 위한 人體排泄物試料의 化學的 處理法은 그 過程이 대단히 複雜하고 또한 많은 시간을 必要로 하면서도 問題되는 放射性核種의 回收率은 만족스럽지 못하다.

그러나 電氣定着法<sup>1)</sup>으로 溶液中에 있는 알파放出核種을 回收하는 경우 그 過程이 比較的 간편하면서 回收率이 대단히 좋은 것으로 알려져 있다. 따라서 環境放射能試料나 人體排泄物試料와 같은 低準位 알파核種試料에 대한 計測에 있어서 試料의 geometry를 固定하고 自己吸收因자를 最小化시키면 spectrum分析에 큰 效果를 얻을 수 있다.

一般的인 電氣定着法은 固定電流計를 사용하고 있으나, 本 實驗에서는 固定電壓方式(fixed applied potential)으로 Ammonium Chloride-Ammonium Oxalate 標準우라늄 電解液으로부터 값이 低廉한 stainless steel 陰極板에 定着시켰다.

이러한 一連의 實驗結果들은 放射線 體內被曝管理와 環境放射能試料에 대한 우라늄등 알파核種의 分析 및 標準線源製作에 應用될 수 있다.

## 2. 實 驗

### 가. 實驗裝置

그림 1과 같이 直徑 12mm, 두께 1.7mm인 白金의 陽極(anode)은 teflon으로 絶緣된 구리막대의 아랫 部

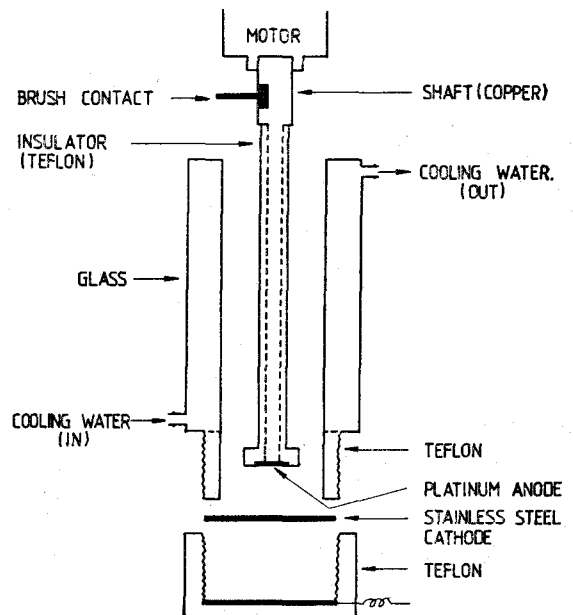


Fig. 1. Electrodeposition Cell & Rotating Anode

분에 固定하고, 윗 部分은 電流計의 ⊕端子和 brush접촉으로 連結한 후 모우터로 廻轉<sup>2)</sup>시켰다.

陰極(cathode)은 直徑 35mm, 두께 1mm의 stainless steel 圓板으로 定着面積은 5.3cm<sup>2</sup>이다.

cell은 2중容器로서 定着시키는 동안 電解液의 溫度를 一定하게 維持하도록 冷却水로 冷却시켰으며, 陰極과의 接合部分은 teflon으로 處理했다.

定着時 電解液의 電流은 直流型可變電流計로 調節하였고, 定着後 陰極에 定着된 우라늄의 알파放射能은 2π-가스比例計數裝置(Eberline, model LCS-1)로 測定하였다.

나. 試料 및 試藥

1) Uranyle nitrate [UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>];

實驗에 사용된 標準우라늄試料로서 NBS 960의 窒酸化合物 純粹溶液.

2) Ammonium diethylene triamine penta acetate;

Chelating agent로서 우라늄 以外の 陽이온에 의한 定着妨害를 除去하여 우라늄의 回收率을 높여주며, 選擇核種인 우라늄을 stainless steel 陰極板에 完全하게 定着<sup>4)</sup>되도록 한다.

3) NaHSO<sub>4</sub>;

試料가 乾固되었을 때 때때로 處理不能의 錯化合物로 形成되는 것을 防止하기 위하여 添加.

4) Hydroxylamine hydrochloride;

電極間의 分極을 막고 6價 우라늄의 酸化狀態가 그대로 維持되면서 定着되도록 添加.<sup>4)</sup>

5) 弗化水素(HF);

電解液에 함유되어 있는 微量의 銻과 같은 稀土類들이 우라늄과 함께 定着되는 것을 抑制.

특히 本實驗에서는 우라늄 定着이 알카리성溶液中에서 進行될 때 우라늄이 不溶性水化合物 形態의 錯化合物을 形成하여 stainless steel 陰極板에 定着되지 않으므로 酸性溶液인 oxalate-chloride 混合電解液을 사용하였다.

다. 實驗方法<sup>1)</sup>

1) 製造된 試料에 100mg의 NaHSO<sub>4</sub>를 添加한 후 小 型 beaker에 넣어 蒸發·乾固한다.

2) 1.5ml의 6M-HCl을 添加하여 加熱시키면서 殘在를 녹인다음 IM DTPA암모늄溶液 세방울을 添加하고 2~3방울 정도 남을때 까지 蒸發시킨다.

3) 80~90°C로 加熱시킨 4% oxalic acid 14ml로 稀釋하여 cell에 옮긴다음 飽和 Hydroxylamine hydrochloride 1방울과 2ml의 Ammonium chloride를 添加한다.

4) cell을 電氣定着裝置에 옮기고 攪拌시키면서 30초

동안 노랑색이 持續될때 까지 진한 암모니아水를 添加하고 여기에 세방울의 弗化水素(1:5)를 添加한다.

5) 廻轉하는 陽極은 陰極으로 부터 10mm 떨어진 隅에 設置하고, 試料를 初期電流 4amp에서 60分동안 定着시킨다.

6) 定着의 마지막 段階에서 2ml의 진한 암모니아水를 cell에 첨가하고 電流가 흐르는 狀態에서 攪拌을 멈춘 후 cell을 陽極으로 부터 分離한다.

7) 定着 후 溶液은 버리고 0.1M암모니아水로 stainless steel 陰極을 2~3회 洗滌한다.

8) cell을 分解하여 stainless steel을 0.1M암모니아水로 다시 洗滌하고 hot plate 위에서 乾燥시킨다.

9) 乾燥된 stainless steel板을 冷却시킨 다음 알파放射能을 測定한다.

3. 結果 및 檢討

豫備實驗 結果 우라늄의 量에 따른 回收率은 그림 2.에서 볼 수 있는 바와같이 5.3cm<sup>2</sup>의 定着面積에서 300 μg以下の 量이 定着의 最適條件으로 나타났다.

그림 3a), b)는 우라늄의 濃度에 따라 定着된 陰極板을 observation microscope(Wild, Switzerland)로 24倍 擴大한 것이다. 그림 3b)에서 볼 수 있는 바와같이 300 μg以上の 試料에서는 stainless steel에 定着된 우라늄 粒子가 部分的으로 重疊되므로서 생기는 自己吸收 때문에 알파放射能 計測에 있어서 약 6%의 回收損失을 가져오는 것으로 생각된다.

이 結果를 土臺로하여 實驗에 사용된 試料의 量은 放射線 體內被曝管理時 內部汚染이 우라늄에 의해 發生되었을 때 소변에서 1日동안 排出되는 우라늄의 最大許容單位<sup>5)</sup>가 60μg인 점을 감안하여 이와 比等한 量인 62.5μg으로 遂行하였다.

또한 電解液의 容積은 18ml로서 定着中 電解液이 沸騰하는 것을 防止하기 위하여 약 15°C의 冷却水를 60

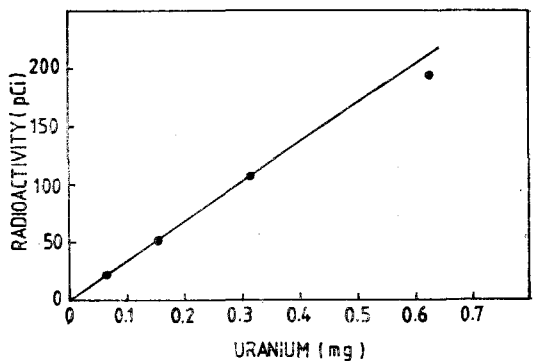


Fig. 2. Radioactivity vs Quantity of Uranium on Deposition Area 5.3cm<sup>2</sup>

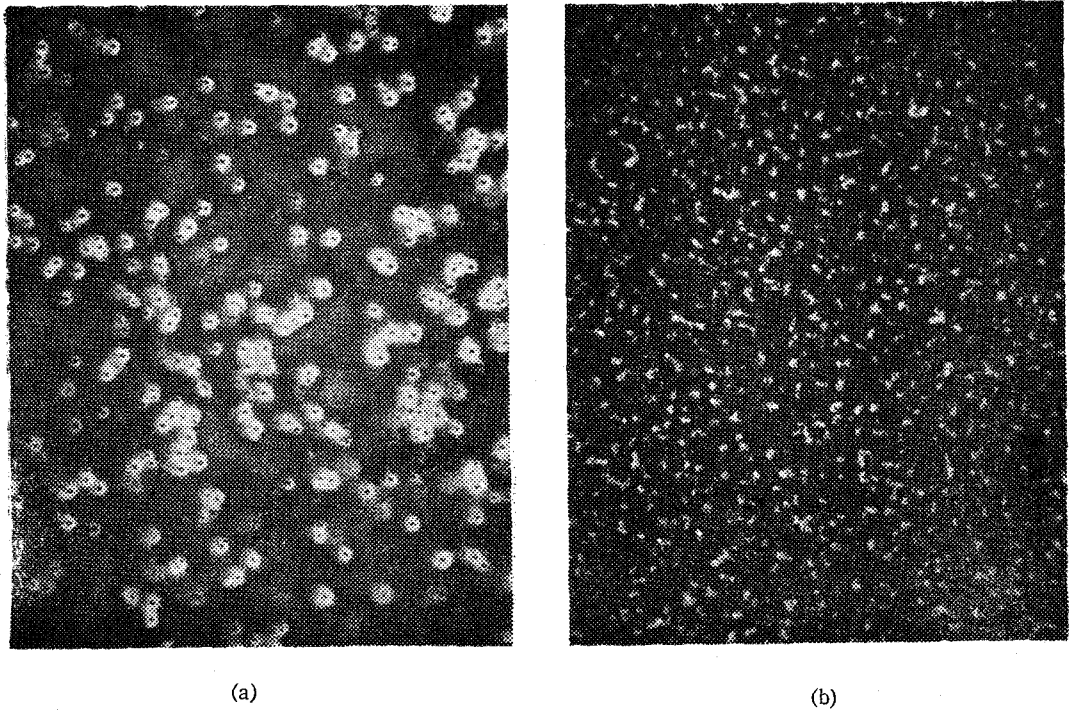


Fig. 3. Microscopic View( $\times 24$ ) of Uranium Deposition on Stainless Steel Cathode (a)  $62.5\mu\text{g}$ , (b)  $629\mu\text{g}$

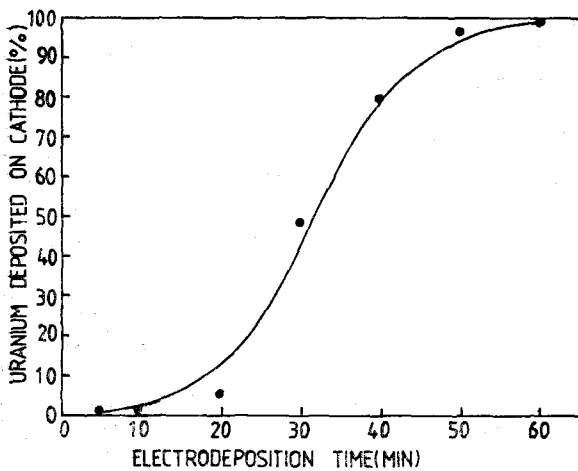


Fig. 4. Effect of Time on the Deposition of Uranium

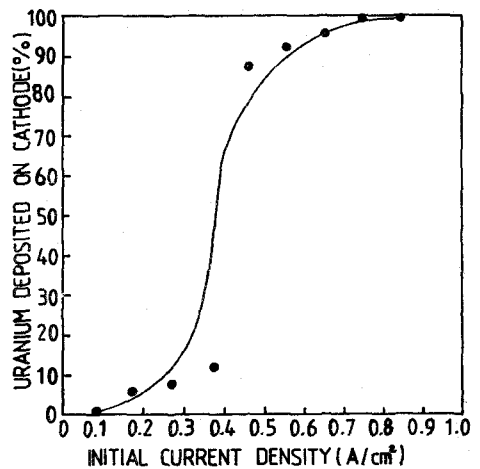


Fig. 5. Effect of Initial Current Density on the Deposition of Uranium

$\text{cm}^3/\text{sec}$ 의 體積速度로 通過시켜  $82^\circ\text{C}$ 로 維持하였다. 이 溫度에서는 定着하는동안 電解液中 이온들의 濃度 減小에 따른 過電壓을 最小化하여 cell內部の 電壓을 一定하게 維持시켜 준다.

定着時間과 初期電流密度(initial current density,  $\text{amp}/\text{cm}^2$ )의 變化에 대한 ウ라늄의 定着效率은 그림 4

및 그림 5와 같으며, 定着時間 60분과 또 初期電流密度  $0.75\text{amp}/\text{cm}^2$  以上인 곳에서 ウ라늄 回收率은 平均 99%이었다.

電極間의 距離는 初期電流密度가  $0.75\text{amp}/\text{cm}^2$  以上이면 문제시 되지 않으나, 電極間의 距離를 5mm以下에서 定着時間을 60分으로 하거나 또는 10mm의 距離

에서 120분동안 定着했을 때에는 陰極이 검게 變했다. 그러나 10mm 거리에서 60분동안 定着한 경우에는 거의 定量的으로 定着되었다.

實驗中 cell內부의 電壓을 20volt로 一定하게 維持하고 初期電流密度를 0.75amp/cm<sup>2</sup>로 定着할 때 시간이 經過함에 따라 電流密度는 점차 減小되어 60分後에는 0.37amp/cm<sup>2</sup>으로 되었다. 이러한 現象은 다음式으로 說明된다.

$$E_{cell} = E_{anode} + E_{cathode} - IR - E_{overvoltage}$$

여기서  $E_{cell}$ 은 cell內부의 電位,  $E_{anode}$ 는 陽極에서의 酸化電位,  $E_{cathode}$ 는 陰極에서의 還元電位 그리고  $E_{overvoltage}$ 는 定着時 理論의으로 必要한 電壓 以外에 供給된 過電壓을 나타낸다.

式에서 cell內부의 電位는 一定하고,  $UO_2^{++}$ 가 陰極에 定着됨에 따라 溶液中의  $UO_2^{++}$ 濃度는 점차 減小되어 陰極表面에서 初期에 供給된 4amp의 電流를 극복하기 위한 充分한 離子供給을 받지 못하기 때문에 IR 및 過電壓은 減小<sup>6)</sup>한다.

陽極電位는 주위의 물이 充分히 供給되므로 물을 酸化시키기 위한 電位와 平衡狀態를 유지하게 되고 陰極電位는 cell內부의 電位와 같아지기 위해 增加하여야 한다. 따라서  $UO_2^{++}$ 以外的 陽이온도 定着될 가능성이 있으나 本實驗의 알파放射能 計測에는 문제가 되지 않았다.

定着時 電解液의 溫도와 pH의 變化는 그림 6과 같다. 電解液의 溫도는 定着이 始作된 후 15分부터 약 82°C로 維持되었고, pH는 10分 후에 7.4의 最高值에 到達한 다음 점차 酸性으로 變하여 40分 後에는 4.5로 되었다. pH의 急激한 變化는 初期에 높은 電流(4amp.)가 흐르므로 대부분의  $H^+$ 은 弱酸이나 물分解에 의하여 生成되는  $H^+$ 보다 빠른 速度로 陰極에서 소모되기 때문

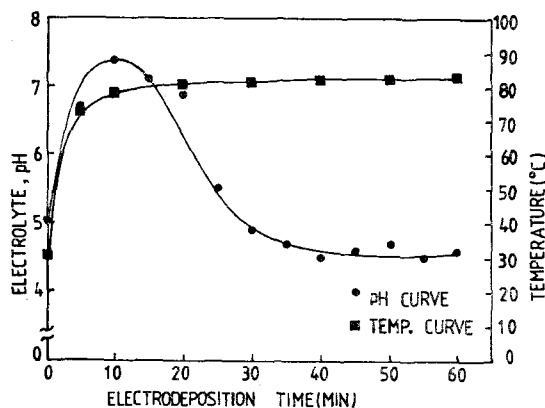


Fig. 6. pH and Temperature of Electrolyte with Time during the Uranium Deposition

이며, 그 後 定着이 進行되는동안 oxalic acid 또는 decarboxylation에 의해  $H^+$ 가 生成되므로 pH는 다시 減小하게 된다.

시간변화에 대한 定着效率曲線(그림 4)과 pH曲線을 比較해 보면 定着開始 前에 電解液의 pH가 4.5로 되면 약 30%의 우라늄回收損失이 있음을 알 수 있다.

定着이 끝난 電解液은 酸性으로 定着된 우라늄이 電解液속으로 재차 溶解되는 것을 防止하기 위하여 定着의 마지막 段階에서 진한 암모니아수를 첨가했으며 진한 암모니아수를 첨가하지 않았을 때 우라늄 回收率은 약 6%에 불과했다.

#### 4. 結 論

本 實驗은 價格이 低廉한 stainless steel의 陰極을 사용하여 比較的 짧은 時間內에 우라늄을 定着시키므로서 腐蝕性이 강한 chloride나 sulfate와 같은 電解液으로 부리 陰極의 현저한 腐蝕이 없이 滿足스러운 結果를 얻을 수 있었다.

우라늄 電氣定着의 最適條件은 定着時間, 初期電流密度, 電極間의 거리, 電解液의 pH 및 陰極面積에 따른 電解液中的 우라늄濃도에 따라 決定되었으며, 특히 定着面積 5.3cm<sup>2</sup>에서 300μg이하의 우라늄量은 거의 定量的으로 定着되었다.

標準우라늄 純粹溶液(NBS 960 窒酸化物)으로 3回 反復된 實驗結果 定着時間 60分만에 90%의 信賴度에서 計測器의 誤差가 4%일 때 平均 99%以上の 우라늄 回收率을 얻었다.

本 電氣定着法으로부터 放射線體內被曝 管理, 環境放射能試料의 알파放射核種의 計測 및 標準우라늄溶液에 의한 標準線源의 製作時 效果의으로 應用할 수 있을 것으로 본다.

#### 參 考 文 獻

1. Kenneth W. Pupal and Donald R. Olsen, Electrodeposition of Alpha-Emitting Nuclides from a Mixed Oxalate Chloride Electrolyte, Analytical Chemistry, 44, No. 2(1972).
2. Allen J. Bard and Larry R. Faulkner, Rotating Disk Electrode, Electrochemical Methods, 283 U.S.A.(1980).
3. A. Brodsky, L.W. Fagg and T.D. Hanscome, A Short Procedure for Electrodepositing Fissionable Elements, Health Physics, 1, 189 Pergamon

- Press(1958)
4. V.S. Yemel'yanov and A.I. Yevstyukhin, Compounds of Uranium with Oxygen, Metallurgy of Nuclear Fuel, **104**, 118 Pergamon Press(1969)
  5. IAEA Safety Series No. 43, Manual on Radiological Safety in Uranium and Thorium Mines and Mills, 48, IAEA, Vienna(1976).
  6. Douglas A. Skoog and Donald M. West, Fundamentals of Analytical Chemistry, Holt, Rinehart and Winston, 505 (1963).

## Effectiveness of Uranium Recovery by the Electrodeposition Method

Byung-Ki Lee, Jong-Sook Hong, Lae-Eak Jung

*Daeduk Engineering Center, Korea Advanced Energy Research Institute, Choong-Nam, Korea*

### Abstract

Uranium radionuclides are electrodeposited on inexpensive stainless steel cathode from a mixed oxalate-chloride electrolyte.

The factors affecting the optimum condition for the deposition are determined by studying the effects of deposition time, initial current, electrode spacing, pH of electrolyte and uranium concentration in the electrolyte at fixed cathode area.

The experiment which was repeated 3 times at each uranium concentration with 60 minutes of deposition time, gave an error of less than 4% standard deviation at the 90% confidence level with average yield greater than 99%.