

레이저利用 우라늄同位體分離

- 原理 및 特徵 -

Manhattan프로젝트 보고서이기도 한 Katz와 Rabinowitch의 "The Chemistry of Uranium"에서는 우라늄發生 分光스펙트럼에 대한 흥미있는 사진을 게재하였는데 이 사진은 同位體가 빛에 의해 분리될 가능성을 示唆하고 있는 것으로 평가되었다. 다음 내용은 最近 各國이 개발에 참여하고 있는 레이저를 利用한 同位體分離法의 소개이다.

1. 概 要

Manhattan프로젝트 보고서이기도 하는 Katz와 Rabinowitch의 "The Chemistry of Uranium"에서는 우라늄의 發生分光 spectrum에 대해 상세히 기술하고 있으며 또 흥미있는 한장의 사진을 실고 있다. 그림 1은 이것을 模式化한 것인데 ^{238}U , ^{235}U , ^{233}U 에 대해 명백한 스펙트럼의 shift가 기록되어 있다. 이 사실은 동위체가 빛에 의해 분리될 가능성을 示唆하고 있을 뿐만 아니라 원자력개발의 가장 초기 단계부터 동위체의 光分離法이 검토되었음을 암시하고 있다.

同位體의 역사는 20세기와 함께 시작되어 U, Th의 放射性同位元素가 발견되었고, 1912년에 J. J. Thomson에 의해 네온의 安定同位體가 발견되었고 1913年 Soddy가 同位體 "Isotope"의 이름을 제안했다. Janicki가 스펙트럼의 超微細構造를 발견하였고, 1930년대에는 Urey가 重水素를 分光法으로 발견했고, Mrozowski와 Zuber가 水銀의 同位體分離를 연구했으며, Kuhn과 Martin이 ^{35}Cl 와 ^{37}Cl 의 光化學的分離를 시도했다. 1950년대 金屬冷却材開發을 위해 빛에 의한 ^{204}Hg 分離가 Billing에 의해서 행해졌다.

1960년대에 들어서 레이저가 발명되었고, 다시 色素레이저가 개발되어 빛에 의한 同位體分離는 극히 현실적의 테마가 되었다. 또한 레이저에 의한 우라늄同位體分離法의 개발프로젝트는 미국에서 1969년에 시작해서 많은 성공을 거두고 있다.

이 주목할만한 同位體分離法에 대해 레이저法의 原理와 特徵 및 問題點에 대해 간단하게 기술하기로 한다.

2. 原子·分子의 同位體效果

原子나 分子는 일반적으로는 내부의 운동상태에 대응하는 에너지를 보유하고 있으며, 다음과 같이 분리된다.

$$E_{全} = E_{並進} + E_{回轉} + E_{振動} + E_{電子} \dots \dots \dots (1)$$

그림 2는 이를 圖式化한 것으로 분자에 포함되는 同位體에 의해서 이들 에너지상태는 아주 조금 변동한다. 이것이 同位體效果라 불려지며, 同位體分離의 原理가 되는 것이다. 그러나 마치 過密社會에서 개개인의 특성이 발휘되기 어려운 것처럼 분자 서로가 빈번하게 接觸干涉하는 상태에서는 동위체의 특성이 발휘되지 않는다.

同位體效果를 실용화시키려면 空間的으로 자

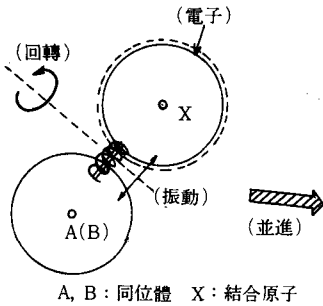
〈그림 1〉 우라늄 동위원체의 發光分光 스펙트럼

	A	B
²³⁸ U		
²³⁵ U + ²³⁸ U		
²³⁵ U		
²³³ U + ²³⁵ U		
²³³ U		
²³³ U + ²³⁸ U		

波長 (Å) 4241.7 4244.4

A線 4241.7Å는 同位體不變, B線 4244.4Å는(同位體에 의해서 shift한 ²³⁸U-²³⁵U=1.37cm⁻¹; ²³³U-²³⁵U=0.70cm⁻¹)

〈그림 2〉 二原子分子 AX(또는 BX)의 에너지狀態



유로운 場, 혹은 주위와 격리된 緊張(高에너지) 상태를 줄 필요가 있다. 이와같은 場이 주어지면 (1)式的 各項에 同位體效果가 나타난다. 먼저 “並進運動”에 대해서 분자를 希薄한 狀態에 두면 동위체 A, B 移動速度 v_A, v_B 에 同位體效果 “IE”가 생긴다.

$$IE_{\text{並進}} = (v_A - v_B) / v_B = \Delta M / 2M_m \dots\dots\dots (2)$$

여기서 $\Delta M = |M_A - M_B|$, M_m : 分子量

다음에 주위로부터 束縛을 받지않은 狀態에서 회전하고 있는 同位體A를 포함한 2原子分子의 回轉速度(周波數 $^A\nu_J$)는

$$^A\nu_J = \frac{hJ(J+1)}{8\pi^2\mu A r^2} \dots\dots\dots (3)$$

로 표시된다.

여기서 J는 回轉量子數, h는 planck定數, μ 는 동위체와 結合原子의 有效質量, r는 結合거리이다.

따라서 回轉의 同位體效果는

$$IE_{\text{回轉}} = (^A\nu_J - ^B\nu_J) / ^B\nu_J = \Delta M \mu / M^2 \dots\dots\dots (4)$$

으로 표시된다. 여기서 M은 동위체의 平均질량을 나타낸다.

振動運動에 대해서는 同位體A를 포함한 2原子分子의 振動數 $^A\nu_V$ 는 다음과 같이 표시된다.

$$^A\nu_V = \frac{1}{2\pi} \sqrt{k/\mu_A} \left(V + \frac{1}{2} \right) \dots\dots\dots (5)$$

여기서 k는 結合力定數, V는 振動의 量子數이다.

振動의 同位體效果는 다음의 식으로서 주어진다.

$$IE_{\text{振動}} = (^A\nu_V - ^B\nu_V) / ^B\nu_V = \Delta M \mu / 2M^2 \dots\dots\dots (6)$$

水素型原子의 電子運動은 전자상태의 主量子數 n_1 와 n_2 , 電子의 質量 m_e , 核과 電子의 有效質量 μ , 原子番號를 z라 하면 同位體A에 대해

$$^A\nu_V = \frac{\mu_A z^2 R}{m_e} \left(\frac{1}{n_1} - \frac{1}{n_2} \right) \dots\dots\dots (7)$$

로 표시된다. 여기서 R은 Lidberg定數이다.

同位體效果는 다음 식으로 표시된다.

$$IE_{\text{電子}} = (^A\nu_V - ^B\nu_V) / ^B\nu_V = \Delta M m_e / M^2 \dots\dots\dots (8)$$

이식은 핵의 질량에 의한 效果로 가벼운 원소에는 잘 적용된다.

한편 무거운 원소의 電子狀態에 대해서는 體積效果가 主가 되며 동위체에 의한 에너지 차 ΔE 는

$$\Delta E \approx \frac{r_e^2 \cdot z^2 \cdot \Delta M R}{a_0^2 n^3 M} \dots\dots\dots (9)$$

로 표시된다. 여기서 r_e 는 核-電子間距離, a_0 는 Bohr半徑이다. 아직 이 이론은 實驗値를 定量的으로 기술할만큼 충분한 것은 아니나 定性的으로 동위체效果는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$IE_{\text{電子}} \propto z^2 \Delta M / M \dots\dots\dots (10)$$

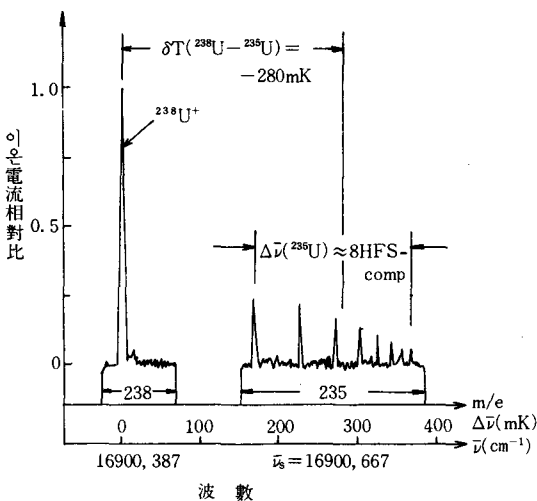
“並進”의 동위체효과는 가스擴散法の 원리이며 “振動”은 化學交換法이나 레이저分子法, “電子”는 레이저原子法の 기초가 되어 있다. 또한 maser와 laser가 組合되면 “回轉”도 同位體分離法이 될 수 있다. 이들의 에너지準位를 빛(電磁波)의 파장으로 나타내면 並進은 長波, 回轉은 마이크로波, 振動은 赤外, 電子는 可視, 紫外(UV)에 相當한다. 동위체효과와 波長의 關係에서 M에 반비례하는 것은 輕元素의, 또 M에 반비례하는 것은 重元素의 同位體分離法으로서 適當하다.

3. 레이저 우라늄同位體分離原子法

3.1 우라늄原子的 스펙트럼과 勵起

우라늄은 92개의 전자를 가지며 그중 6개가 最外殼電子(5f)³(6d)(7s)²를 구성한다. 이로인해 可視 UV領域의 스펙트럼은 대단히 복잡하며 吸收線의 총수는 30萬本以上으로 추정되며 同位體 shift가 있는 것만으로도 5,000本이상 관측되고 있다. 이중 동위체분리에 適當한 것은 40本 정도라고 하고 있다.

그림 3은 5,915Å(16,900cm⁻¹)의 빛을 照射해 (그림 3) 우라늄原子勵起狀態에서의 스펙트럼



波長 5,915Å에서 遷移勵起이온化에 의해 測定.
試料: 濃縮우라늄 235U 50%

서 勵起한 狀態(f³dsp)에서의 235U와 238U의 흡수 스펙트럼을 勵起光의 파장을 바꾸어서 측정 한 것이다. 동위체 shift 0.28cm⁻¹와 235U의 核 spin(7/2)에 의한 peak의 分裂(8本)이 발생된다. 235U의 피이크에 同調한 레이저가 照射되어 勵起된 원자는 다음에 可視光에서 다시 한단계 勵起되거나 또는 UV로 이온化된다. 우라늄의 이온化 波長은 42,250cm⁻¹에 相當하므로 이때 UV의 波數는 32,300cm⁻¹보다 큰 것이 된다.

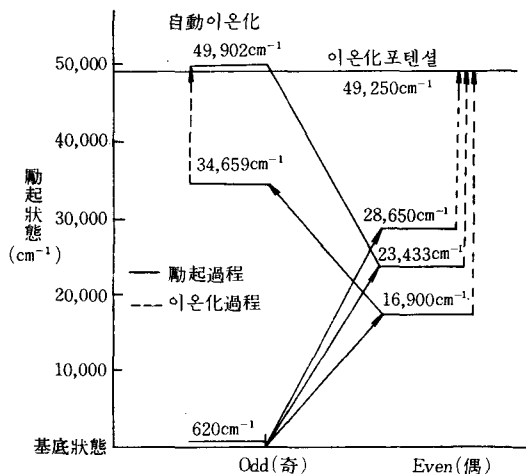
勵起過程은 電子狀態의 parity, 偶, 奇에 따라 奇→偶→奇로 교대로 進行한다. 原子法의 이들 勵起過程을 그림 4에 표시한다.

勵起狀態의 동위체 shift는 0.2~0.4cm⁻¹ 정도 이므로 選擇的 勵起에는 10ppm程度의 分解能力을 가진 에너지源이 필요하며, 레이저가 이것을 실현시켰다.

3.2 分離프로세스

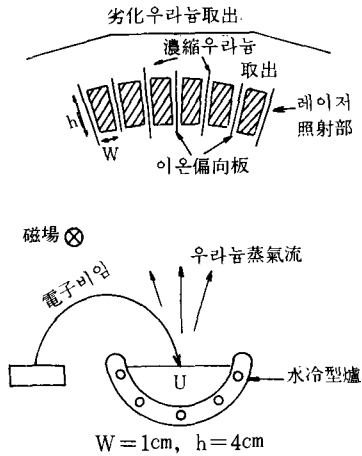
原子法에 의한 同位體分離프로세스를 그림 5에 模式化해서 표시한다. 먼저 電子beam으로 爐속의 金屬우라늄을 加熱, 溶融하고 3×10⁻⁴ Torr의 우라늄蒸氣를 발생시킨다. 이때 전자빔을 爐의 表面에 집중시키기 위해 200Gauss의 磁場이 장치전체에 걸려진다.

(그림 4) 우라늄原子的 勵起와 이온化過程



우라늄原子的 波動 偶奇性

〈그림 5〉 레이저 우라늄濃縮原子法 概念圖



금속우라늄은 爐에 pellet 等 固體로 공급되며 발생한 蒸氣는 爐上의 slit로부터 약 400m/sec의 속도로 扇形으로 확산한다. 증기의 확산방향에는 일련의 分離作業用 셀이 배치되며, 각 셀내에서 勵起用과 이온化用의 레이저를 照射되어 이온화된 ^{235}U 는 蒸氣流에 수직으로 印加되는 pulse電場에서 陰極板에 모여진다. 남은 ^{238}U 는 셀을 통과하여 우라늄回收板에 흡착되어 회수된다.

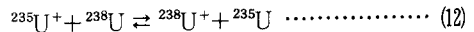
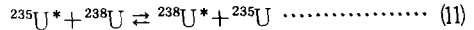
3.3 레이저시스템

勵起用光은 窒素레이저(波長 337nm), 銅蒸氣레이저(CVL, 波長 510nm), 엑시머레이저(Ar-F, KrF, XeCl 等)을 펄스레이저로 해서 色素레이저로 ^{235}U 勵起準位에 同調시킨다. 勵起의 스킴에 의해 勵起光은 1~3종류 준비된다. 원자비임속의 모든 ^{235}U 를 勵起시키기 위해 레이저를 반복주기~10kHz의 펄스狀으로 發振시킬 필요가 있다.

1개의 펄스에너지는 0.1~1J, 펄스幅 100nsec로 하면 레이저 피이크出力強度는 1~10MW, 平均出力으로 ~10kW가 된다. 레이저光 밴드幅은 ^{235}U 스펙트럼의 分裂을 커버하는 정도로 1~3GHz, 波長安定性은 밴드폭보다 충분히 작은 +30MHz정도로 예측된다.

光子의 吸收斷面積은 勵起準位の 수명에 비례한다. 이온化의 경우 準位の 수명이 대단히 짧은 것에 상당하므로 반응의 斷面積도 작아진다. 5.915Å에 의한 勵起에서는 ^{235}U 勵起壽命~200nsec, 反應斷面積은 10^{-4}cm^2 정도인데 UV의 이온化 反應斷面積은 10^{-7}cm^2 로 내다보고 있다. 이것은 勵起된 원자를 모두 이온化하는데는 勵起의 1,000배 출력의 이온化 光源이 필요하다는 것을 뜻하고 있다. 이 대책으로서 이온化보다 조금 높은 勵起準位를 찾아내고 이것을 경유하여 自動이온化에 의해서 이온化 電位까지 떨어뜨리는 방법도 연구되고 있다(그림 4).

한편, 勵起, 이온화된 ^{235}U 가 中性 ^{238}U 와 충돌하면 交換反應이 일어나서 選擇性이 저하한다.



勵起種壽命에 비해 이온滯留時間(~0.1msec)이 충분히 길므로 (12)式이 再混合의 主要因이 된다. 4,246.2Å에서 勵起하여 3,371Å에서 이온化하는 프로세스에 대해서 이 再混合反應 斷面積 $\alpha = 5 \times 10^{-13}\text{cm}^2$ (1ev에서)를 實測했다. 이 단면적은 상당히 크며 原子密度 $10^{12}/\text{cm}^3$ 以上에서는 分離係數의 급격한 저하를 가져온다. 이 단면적의 값은 전체 효율에 큰 영향을 미치므로 중요하다.

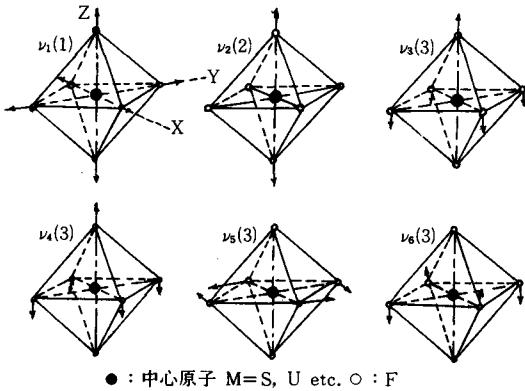
4. 레이저 우라늄同位體分離分子法

4.1 UF_6 의 赤外吸收스펙트럼

分子法의 同位體分離는 진동의 동위체효과에 따른다고 앞에서 언급했는데 UF_6 는 三原子分子보다도 복잡하게 진동을 한다. 그 진동모드를 그림 6에 표시한다.

UF_6 의 各振動數(cm^{-1} 單位)는 $\nu_1=667.1$, $\nu_2=532.5$, $\nu_3=624.0$, $\nu_4=186.2$, $\nu_5=202.0$, $\nu_6=142.0$ 이며 이중 ν_3 와 ν_4 만이 中心原子가 움직이기 때문에 同位體효과를 나타낸다.

〈그림 6〉 6弗化物은 正規振動모드(괄호내 數字는 振動運動의 縮退數(多重度)를 표시)



● : 中心原子 M=S, U etc. ○ : F

〈그림 7〉 ²³⁵UF₆와 ²³⁸UF₆의 赤外吸收스펙트럼(ν₃에 對應)

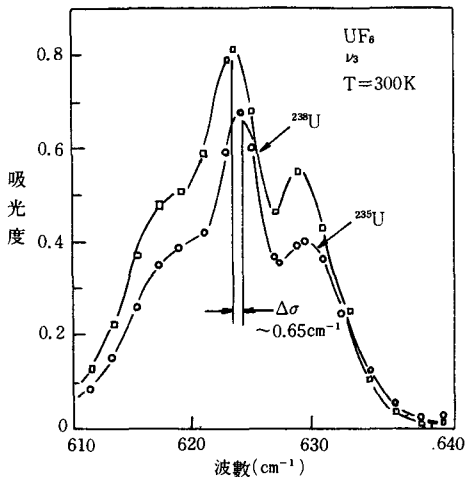
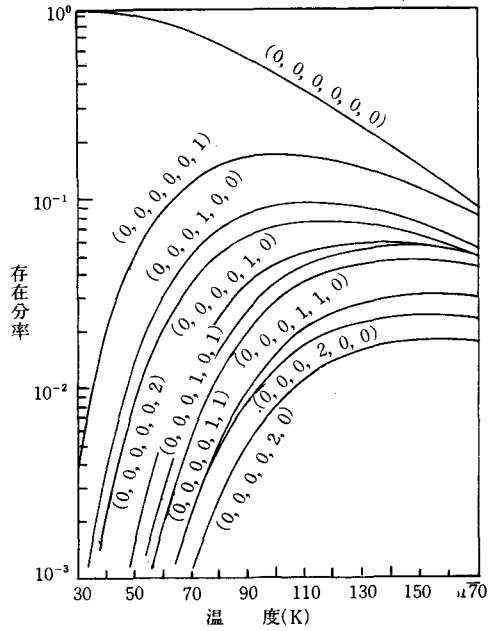


그림 7은 室温에서 ²³⁵UF₆와 ²³⁸UF₆의 ν₃ 領域에서의 赤外吸收스펙트럼이다. ²³⁵U와 ²³⁸U에 의한 明確한 同位體shift 0.65cm⁻¹가 관측되는데 스펙트럼의 대부분은 서로 겹쳐 레이저光을 照射하더라도 큰 分離係數는 기대할 수 없다. 상온에서 UF₆의 진동은 이미 여러가지의 勵起狀態로 올라가 있으며, 이들의 吸收스펙트럼은 넓은 영역에 걸쳐 hot band를 형성한다.

각 진동모드의 勵起狀態로의 분포를 온도에 대해 계산한 것이 그림 8이다. UF₆의 대부분 振動量子數를 0으로 하려면 50K까지 냉각해

〈그림 8〉 UF₆의 振動準位存在分率(ν₁, ν₂, ν₃, ν₄, ν₅, ν₆)

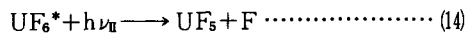


야 한다는 것을 알 수 있다. 이 온도에서 UF₆는 固化하므로 UF₆와 He 등을 혼합하여 斷熱膨脹에 의해 超音速度를 만들면 UF₆는 過冷却된다.

이와같은 상태에서 UF₆의 赤外吸收스펙트럼은 同位體에 관해서 完全분리한다. 그림 9에서는 다시 中心吸收光度係數가 비약적으로 증대하고 있다.

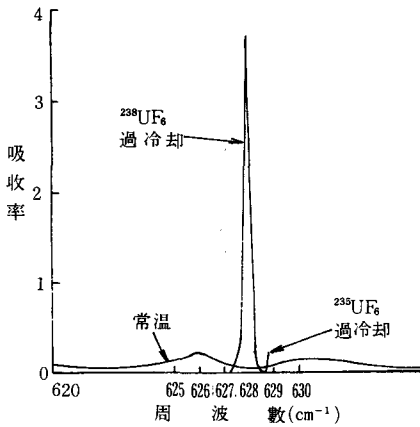
4.2 分離프로세스

UF₆는 可視에서 UV에 걸쳐서 흡수가 일어나며 이 흡수계수가 赤外領域의 振動勵起로 증대한다. 赤外레이저 ν로 照射되어 선택적으로 勵起된 ²³⁵UF₆*는 可視光(靑)이거나 UVν₁로 照射되어 解離한다(그림 10).



UF₆의 解離에너지는 U原子이온화보다도 낮아 2.95±0.14eV이며 解離한 UF₅는 不揮發性이고 레이저同位體分離分子法은 미국 로스 아라모스研究所에서 개발되어 왔는데 1970년대 후반에

〈그림 9〉 斷熱膨脹에 의한 UF_6 過冷却狀態에서의 赤外吸收스펙트럼(溫度 50K)



는 斷熱膨脹에 의해 냉각시킨 UF_6 氣體流에 $16 \mu m$ 赤外레이저와 UV레이저를 照射하여 mg量의 低濃縮우라늄이 얻어지고 있다.

分子法에서는 값이 싸고 효율이 좋은 레이저를 사용하는 것이 核燃料사이클과 整合하는 $U-F_6$ 를 사용할 수 있는 것과 함께 커다란 잇점이다.

分子法에 필요로하는 레이저의 여러 조건은 다음과 같다.

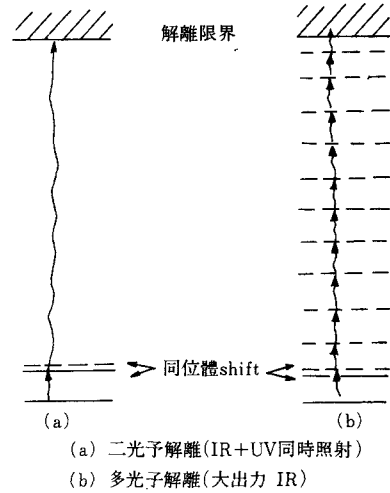
- i) pulse energy $10^{-2} \sim 10^{-1} J$
- ii) 可變波長領域 $610 \sim 640 cm^{-1} (16 \mu m)$
- iii) pulse幅 $\sim 10^{-7} sec$
- iv) pulse發振周期 $10^{-1} Hz$ 以上

CO_2 레이저의 경우 $10.6 \mu m$ 밴드가 가장 강하며 $UF_6 \nu_3$ 의 $16 \mu m$ 로 벗어난다. 따라서 CO_2 레이저의 뒤를 이어 CF_4 레이저나 水素레이저(Raman 遷移 $354.4 cm^{-1}$)가 $16 \mu m$ 용으로 개발되었다. 그러나 앞에서의 조건에 맞고 보다 효율이 좋은 $16 \mu m$ 레이저의 개발은 앞으로의 과제로 남아 있다.

4.3 多光子吸收와 解離

UF_6 의 모델 시험으로서 SF_6 를 사용해서 ^{32}S 와 ^{34}S 의 레이저分離法이 행해졌다. 특히 흥미를 끄는 現象으로서 多光子吸收에 의한 選擇의

〈그림 10〉 分子解離메카니즘



解離가 실험적으로 발견되었다.

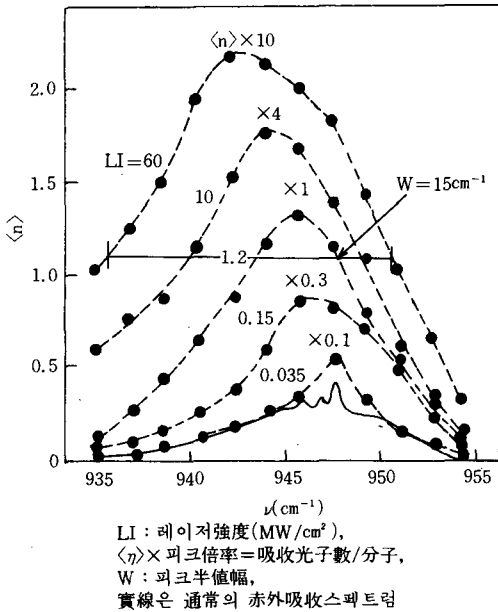
이 多光子解離의 現場은 분자에 강한 赤外레이저를 照射했을 때 일어나는 것으로서 몇개의 光子를 단번에 흡수해서 解離레벨에 달한다. 특히 振動準位, 回轉準位가 조밀하게 채워져 있으면 일어나기 쉽다. 그림 10에 앞에서의 二光子解離와 多光子解離의 메카니즘 차이를 模式的으로 그린다.

多光子解離의 특징적인 것은 레이저강도가 강할수록 광자흡수의 수가 늘어나며, 스펙트럼의 중심도 低波數쪽으로 옮겨가는 것이다(그림 11 참조).

이 과정에는 선택성이 있으며 레이저강도를 강하게 할수록 생성물의 ^{32}S 와 ^{34}S 의 分離係數가 증대하는 결과가 보고되어 있다. 多光子解離는 동위체분리의 방법으로서 매우 매력적인 방법인데 UF_6 에 적용하는 데는 기본적으로 문제가 있다.

그림 11에서는 레이저의 最大照射時에 피크 半值幅 $15 cm^{-1}$ 로 되어 있다. 또한 천연 $SF_6(^{32}S 95\%)$ 에서는 ^{32}S 의 것으로 볼 수 있는데 ^{34}S 의 피크는 이것에서 $17 cm^{-1}$ 低波數側に 있다. 즉 SF_6 의 경우는 多光子吸收에 의한 스펙트럼의 흡

〈그림11〉 SF₆ 赤外吸收스펙트럼의 CO₂ 레이저強度 의존性



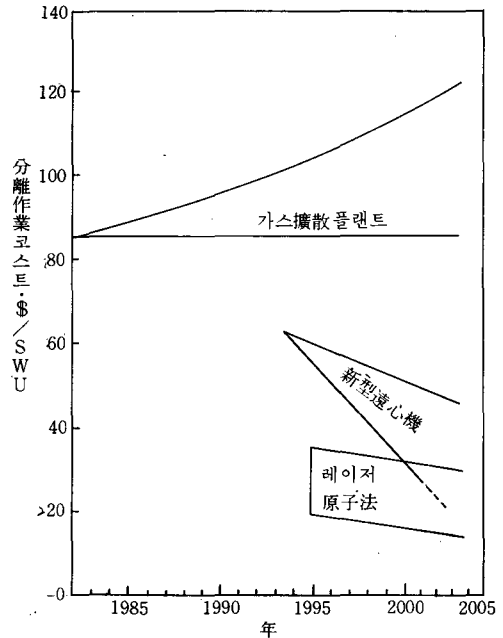
어짐보다도 同位體 shift가 크다. 한편 UF₆의 경우는 同位體 shift가 불과 0.65cm⁻¹이므로 스펙트럼이 넓어지면 이 同位體 shift를 넘어버린다.

한편 UF₆의 多光子解離는 Alimpiev들에 의해서 시도되었는데, 분리효과가 분명치 않았다. Koren들을 TEA CO₂ 레이저와 CF₄ 레이저에서 U-F₆를 照射해서 γ線分析에서 同位體比를 측정하여 分離係數 1.049의 값을 얻고 있다.

5. 經濟性

현시점에서 레이저의 경제성을 논의하기에는 너무 많은 不確定要因이 있으나 미국에서 이때까지 발표된 豫測 또는 期待値는 40 \$/SWU程度이다. 그림12는 1982년의 각종 농축법의 코스트예측이다. 레이저시스템의 코스트는 CVL 効率 1%, 電力費 36mill/kwh로서 계산하여 레이저電力比 10 \$/MJ, 여기에 자본비를 가하면 ~100 \$/MJ 정도로 평가되고 있다. 또 原子法에서 1 만톤 SWU/y 플랜트를 건설할 때 개발비

〈그림12〉 가스擴散法, 遠心法, 레이저原子法の 우라늄濃縮코스트豫測(美國 1982年 달러基準)



를 포함한 총액은 30억 달러로 평가하고 있으나 레이저濃縮法에서 撤退한 JNAI는 정치적환경의 불안정함과 기술적인 면에서 다음 두가지 점을 문제로 들고 있다.

- i) 大容量레이저를 10kHz에서 펄스화 하기가 곤란하다.
- ii) 色素레이저의 變換効率が 0.2%로 낮다.

가령 여기서 CVL, UV 레이저의 효율과 이온化 효율을 각 1%, 기타 여러과정을 합쳐서 효율 50%로 하여 分離에너지를 계산하면 약 60k ev/原子라는 값이 된다. 이것은 가스擴散法の 3Mev/原子에 비해 매우 작다. 또 化學交換濃縮法에서는 1회의 還流에 3ev消費해서 3%²³⁵U를 얻는데 5,000회의 還流를 행한다. 따라서 分離에너지는 15keV/原子로 추정된다. 모든 프로세스에서 이 수배의 값이 된다고 하고 레이저法の 發振·反應効率和 교환법의 還流化가 대체로 대응할 것 같다.