超우라늄元素의 製法, 性質 및 用途

-核熱料 Cycle Bankend確立 및 産業的利用을 中心으로-

1. 序 言

周期律表는 현재 109番元素에까지 이르고 있다. 50년 전까지는 U보다 무거운 원소는 알려져 있지 않았으며, 化學研究는 원자번호 1의 H에서 92의 U까지의 원소에 한정되고 있었다.

최초의 超우라늄원소 Np과 Pu이 1940년에, 다시 8원소가 1958년까지 Seaborg博士와 共同研究者에 의해서 발견되어 예상했던 것과 같이 이들 여러 원소는 화학에 있어서 그 전에 얻을 수 없었던 새로운 분야를 가져왔다.

그 후, 高中性子束原子爐(HFIR) 및 重이온加速器의 설치에 의해 보다 원자번호가 큰 초우라늄원소의 생성 연구가 진행되어 109番元素를 확인하게 되었다.

한편, 低濃縮 U을 연료로 하는 원자력발전소의 건설이 진행되고 발전량의 증가에 따라 연료속에 생성하는 U 近傍의 초우라늄원소의 생성량이 현저하게 증대하고 있다. 그중에서도 Pu은 核燃料로 사용할 수가 있어서 상세한 연구가 행해졌으나, 그 외의 원소에 대해서는 使用後 核燃料의 再處理技術 및 高레벨廢棄物 處理·處分의 高度化와 利用開發의 관점에서 최근 연구에 힘이 쏟아지고 있다. 表 1 에 高原子番號元素의 名稱, 元素記號 등을 나타내었다.

2. 製 法

超우라늄원소는 사실상 천연에 존재하지 않으므로 인공적으로 생성된다.

(1) 中性子照射에 의한 生成

Np, Pu, Am 및 Cm은 動力爐의 가동중에 항상 생성되고 있다. 表 2 에 加壓水型發電爐에서의 생성량을 표시했다. 사용후 핵연료는 Purex 法

表 1 高原子番號元素 酸化狀態 分族

原子番號	元素 記號	元素 名稱	酸化狀態	分族命名法
89	Ac	actinium	3	actinoids
90	Th	thorium	3 4	
91	Pa	protactinium	(3) 4 5	
92	U	uramium	2 3 4 5 6	
93	Np	neptunium	3 4 5 6	
94	Pu	plutonium	3 4 5 6 7	
95	Am	americium	2 3 4 5 6 7	
96	Cm	curium	2 3 4 6	
97	Bk	berkelium	3 4	
98	Cf	calfornium	2 3 4	
99	Es	einsteinium	2 3	
100	Fm	fermium	2 3	
101	Md	mendelevium	1 2 3	
102	No	nobelium	2 3	
103	Lr	lawrencium	3	
104			4	超 uranium 元素
105			5	超 plutonium 元素
⋮				超 fermium 元素
109				
⋮				

( )는 未確定, 下線은 가장 안정한 酸化狀態를 가르킴.
원자번호 104 이하의 元素에는 명칭이 결정되어 있지 않으며 예컨데 105番 元素라 한다.

表 2 사용한 加壓水型輕水爐 연료중의 超우라늄元素

元 素	重量(g/t)	放射能(Ci/t)	發熱量(W/t)
U	9.54×10^{5}	4.05	4.18×10^{-2}
Np	7.49×10^{2}	1.81×10^{1}	5.20×10^{-2}
Pu	9.03×10^{3}	1.08×10^{5}	1.52×10^{2}
Am	1.40×10^{2}	1.88×10^{2}	6.11
Cm	4.70×10^{1}	1.89×10^{4}	6.90×10^{2}
計	9.64×10^{5}	1.27×10^{5}	8.48×10^{2}

裝荷 우라늄 重量 1t, 燃燒度 33MWd/kg, 冷却期間 150H

으로 化學處理되어 타고 남은 U과 Pu은 分離·精製되는데 Np, Am 및 Cm은 廢液으로 옮겨진다. 폐액으로부터의 이들 여러 원소의 회수에는 溶媒抽出法, 이온交換法, 沈殿法 등의 여러 방법이 사용되고 있다.

研究爐를 사용한 더욱 원자번호가 큰 여러 원소의 생성에는 (a) ^{239}Pu의 照射에 의한 ^{242}Pu, ^{243}Am 및 ^{244}Cm에로의 轉換, (b) ^{244}Cm의 照射에 의한 Cf 同位體의 生成, (c) Cf 同位體의 照射에 의한 Es, Fm의 生成의 3段階方式이 취해진다.

照射에는 中性子束이 10^{15}n·cm^{-2}·s^{-1} 이상의 HFIR와 같은 원자로가 사용되며 照射試料의 처리에는 γ線이나 중성자를 遮蔽하고 遠隔操作을 할 수 있는 cell이나 α放射體의 漏洩을 방지한 glove box가 사용된다.

美國 오우크릿지國立研究所(ORNL)에서의 年間生成量을 表 3에 표시한다. 熱核爆發에 의해서 생긴 超高中性子束에 의한 照射에서도 많은 초우라늄원소가 생성한다.

(2) 高에너지重이온照射에 의한 생성

Fm보다 원자번호가 큰 원소는 重이온照射에 의해서만 생성되는데, 생성량은 表 4에서 보는 바와 같이 대단히 적다. 重陽子나 α粒子와 같은 비교적 가벼운 입자로서 무거운 원소를 照射하면 원자번호가 하나 혹은 둘의 높은 원소가 또 C나 Ne과 같은 입자로서 照射하면 標的元素보다도 6에서 10의 원자번호가 큰 원소가 'hot 融合反應'式 (1)에 의해 생성된다. 비교적 가벼운 표적원소를 비교적 무거운 加速粒子로 照射하면 소위 'cold 融合反應'式 (2)에 의해 무거운 원소가 생성한다.

$$^{248}_{96}\mathrm{Cm} + {}^{18}_{8}\mathrm{O} \rightarrow [^{266}104] \rightarrow {}^{261}104 + 5\mathrm{n} \cdots\cdots (1)$$

〔複合核〕

$$^{209}_{83}\mathrm{Bi} + {}^{54}_{24}\mathrm{Cr} \rightarrow [^{263}107] \rightarrow {}^{262}107 + \mathrm{n} \cdots\cdots (2)$$

도우부너에서 발견되어 다량의 勵起에너지를 複合核에 주지 않고 異種의 原子核을 융합시키는 콜드융합법이 핫융합법에 비해 유리하게 되는 것은 106번 원소 이상의 여러 원소의 생성때문이다.

콜드 융합에 의해서 새로운 원소를 생성한 최초의 성과로 1981년 달무슈타트에 있는 重이온研究協會의 연구 그룹에 의한 107번 원소 생성의 성공을 들 수 있다. 核子當 4.85MeV 에너지의 ^{54}Cr이온으로 ^{209}Bi를 照射해서 생성한 새로운 핵종은 圖 1에서 표시한 ^{246}Cf까지의 壞變系列에 의해서 ^{262}107임이 정확히 同定되고 있다.

108번 원소에서는 ^{208}Pb를 ^{58}Fe로서 照射했고,

表 3 HFIR에 의한 96～100番元素의 生成

核 種	半 減 期	主 壞變形式	年間生成量
^{248}Cm	3.397×10^{5}年	α	150mg
^{249}Bk	320日	β	50mg
^{249}Cf	350.6年	α	^{249}Bk의 壞變에 의함
^{252}Cf	2.64年	α*	500mg
^{253}Es	20.4日	α	2mg
^{254}Es	275.7日	α	4μg
^{257}Fm	100.5日	α	1pg

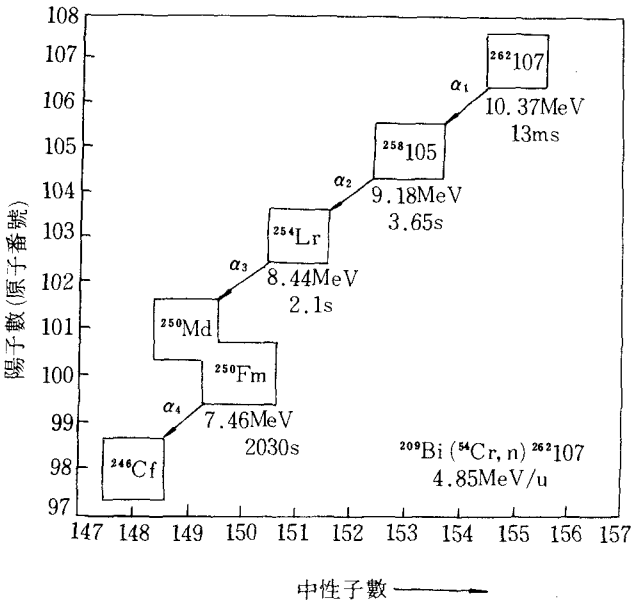
* 自發核分裂에 의해 中性子를 1g當 2.3×10^{12}個/秒 發生한다.

表 4 102～105番元素의 生成

核 種	半減期	核反應斷面積(nb)	生成速度(原子/分
^{259}No	58分	6,000	1,050
^{260}Lr	3.0分	700	125
^{261}104	65秒	5	1
^{262}105	40秒	20	4

照射條件 : 125MeV ^{22}Ne
0.5particle μA
照射試料 : ^{254}Es 30μg(400μg/cm^{2})

圖 1　107番元素의 壞變系列



109번 원소에서는 ^{209}Bi를 ^{58}Fe로 照射해서 각각의 反應生成核種의 放射性壞變系列에서 質量數 및 原子番號가 결정되어 양원소의 생성이 확인되고 있다.

원자번호 110을 넘는 새 원소의 생성에는

$^{209}Bi + ^{64}Ni \rightarrow ^{272}111 + n$ ····· (3)

$^{254}Es + ^{48}Ca \rightarrow ^{302-x}119_{183-x} + xn$ ····· (4)

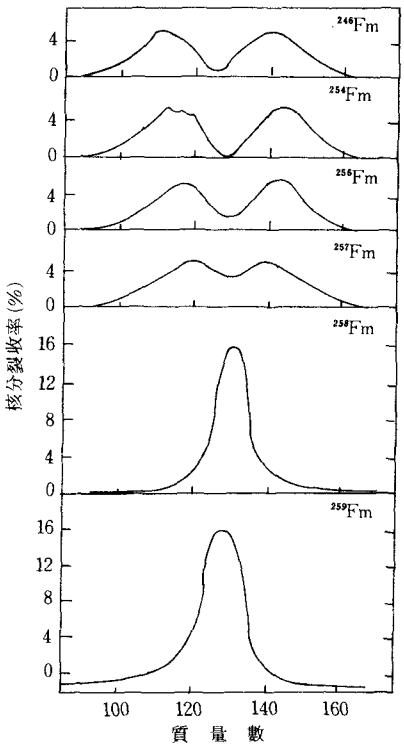
등이 생각되며 검토되고 있다.

3. 性　　質

(1) 核的性質

超우라늄원소를 구성하는 核種은 α壞變과 自發核分裂을 주되는 壞變形式으로 하는 점에 특징이 있다. 자발핵분열이란 원자핵이 외부로부터의 자극을 받지 않고 스스로 분열 하는 현상을 말한다. 이는 1940년 Flerov博士등에 의해서 발견되었다. Th, U 혹은 Pu의 同位體에서는 자발핵분열의 반감기가 대단히 길므로 그 구성의 연구가 곤란했다. 그러나 ^{252}Cf(α괴변의 반감기 2.73년, 자발핵분열의 반감기 : 85.5년)의 생성에 의해 核分裂片의 運動에너지, 質量分布, 中性

圖 2　fermium 同位體의 自發核分裂의 質量數 및 數率曲線



子放出 등 상세한 연구가 추진되었다.

低에너지中性子에 의해서 誘起되는 핵분열이나 ^{252}Cf 등의 자발핵분열에서는 분열편의 질량분포는 非對稱인데, ^{259}Fm에서는 圖 2 에서와 같이 거의 같은 질량의 분열편으로 자발핵분열하는 것이 발견되었다.

그 후의 연구에서 ^{258}Fm, ^{259}Md 및 $^{260}104$도 對稱核分裂하는 것이 확인되고 있다. ^{257}Fm과 ^{258}Fm에서는 질량분포에 큰 차가 있을 뿐만 아니라 핵분열에서 발생하는 운동에너지도 ^{258}Fm이 20% 정도 크다. 이 현상은 ^{259}Fm에서는 인정되고 있으나, 묘하게도 ^{259}Md와 $^{260}104$에서는 통상의 에너지放出에 그치고 있다.

自發核分裂의 반감기는 원자번호가 커지면 커질수록 짧아진다고 생각되고 있었으나. 도우부너에서 自發核分裂異性體가 발견되어 원자핵은 에너지를 저하시키는 특별히 형편이 좋은 배열

로 조합된 陽子와 中性子에 의해 자발핵분열에 대해서 安定化할 수 있다는 생각이 발표되고 있다. 이것은 110번에서 120번 원소 부근의 원소가 발견될 것이라는 관측을 유망시해주고 있다.

(2) 化學的性質

超우라늄元素의 화학적성질 연구는 원자번호가 비교적 작은 원소에 대해서는 可秤量을 사용해서 상세히 행해지고 있으나, 원자번호가 커짐에 따라 tracer試驗에 한정되고 있다.

a. 溶液化學

酸性溶液속에서는 M^{+}, M^{2+}, M^{3+}, M^{4+}, MO_2^{+} 및 MO_2^{2+}의 이온型으로서 존재하고 있다.

ㄱ. Ⅱ價이온

Cf보다 무거운 원소에서는 Ⅱ價이온의 安定性은 원자번호가 커짐에 따라 증대하여 No에서 頂點에 달한다. 圖3의 No^{2+} 溶離曲線이 표시한 것처럼 그 擧動은 Ca^{2+}, Sr^{2+}에 닮고 있어서 Ⅲ價보다 Ⅱ價가 보다 안정하다.

ㄴ. Ⅲ價이온

Am에서 Fm까지의 여러 원소와 Lr의 가장 안정된 酸化狀態는 Ⅲ價이다. 사용후 연료의 재처리에서 생긴 廢液으로부터의 Am, Cm의 분리와 정제에서는 核分裂에서 생성한 Ce, Nd 등의 放射性同位體도 Ⅲ價이온으로서 존재하고 있으므로 이들 여러 원소로부터의 族分離와 Am 및 Cm의 상호 분리가 어렵다. Cm과 Lr에서는 Ⅲ價가 특히 안정하나 이것은 5f 軌道에 각각 7개 및 14개 電子가 들어가 半充塡殼 및 充塡殼을 형성하기 때문이다. 이 결과는 Seaborg 博士가 제안한 actinoid說을 실험적으로 증명하고 있다.

ㄷ. Ⅳ價이온

Pu은 용액속에서 Ⅲ, Ⅳ, Ⅴ 및 Ⅵ價가 공존할 수 있는데, Pu^{4+}가 가장 안정하다. Bk^{4+}는 비교적 안정하며 이 酸化狀態가 근방의 여러 원소로부터의 분리에 사용된다. 104번 원소는 周期律表에서 Hf의 아래에 위치할 것으로 추정되고 이론적으로 Ⅳ價가 안정할 것이라고 했는데 溶液化學的으로 실증되고 있다.

ㄹ. Ⅴ價이온

MO_2^{+}이온은 Np에서 Am까지 용액속에서 존재할 수 있다. NpO_2^{+}는 안정한 이온種이다. 천연수중의 微量Pu의 주되는 이온種은 PuO_2^{+}라고보고되고 있다.

ㅁ. Ⅵ價이온

Np. Pu 및 Am은 酸性溶液속에서 MO_2^{2+}를 만드나, Pu>Np>Am의 순으로 안정성을 감소한다.

ㅂ. Ⅶ價이온

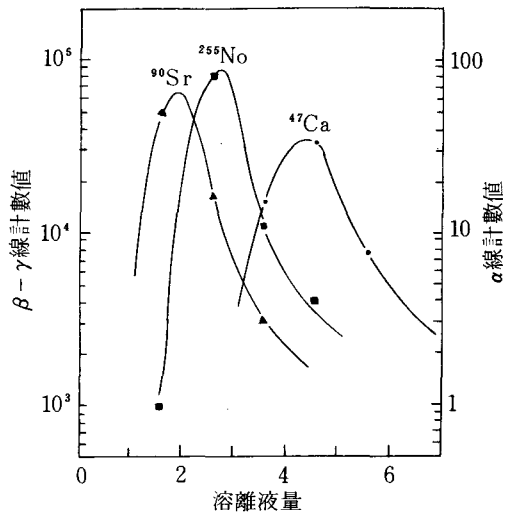
Np, Pu 및 Am은 알카리성 용액속에서 강력한 酸化劑에 의해 Ⅶ價로 산화된다. 이온型은 $MO_2(OH)_6^{3-}$라고 생각되고 있다.

b. 固體化學

Cf이나 Es 등에서는 사용할 수 있는 양은 한정되어 있으므로 이들 여러원소의 金屬 및 固體化合物研究에는 'micro量을 취급하는 수법'이 개발되어 μg量을 사용하여 結晶學的데이터가 얻어지고 있다. 또 사용할 수 있는 핵종의 반감기가 짧고 自己放射線의 영향을 받아 측정중에 성질의 변화가 일어날 때도 많다.

초우라늄원소의 금속은 할로겐化物을 알카리

圖 3 ^{47}Ca, ^{90}Sr 및 ^{255}No의 溶離曲線



금속 등으로 환원해서 만들어진다. Pu에 대해서는 다수의 고체화합물이 알려져 있는데 Es에 대해서는 金屬, 酸化物 등의 基幹化合物에 한한다.

c. 數原子의 化學

重이온核反應에서 생성되는 초우라늄원소의 양은 原子의 수로서 나타낼 정도이다(表4 참조). 이 분야의 화학은 '數原子의 化學'이라든가 '한번에 1原子의 化學'이라 불러지며 여기서 얻어진 데이터가 그 원소에 대해 '眞의 성질'을 나타내고 있음을 이론적으로 나타내고 있다.

4. 用 途

超우라늄원소의 이용은 核的特性에 의한 것으로 원소의 화학적성질에 의한 것은 아니다. 核分裂斷面積이 큰 ^{239}Pu의 核燃料로서의 중요성은 잘 알려져 있다. ^{239}Pu는 공업적규모로 생산되어 輕水爐, 高速增殖爐 등의 연료를 목적으로 연구·개발이 추진되고 있다. 다른 핵종도 에너지源 또는 放射線源으로서의 필요성이 최근 현저히 증대되고 있다.

^{238}Pu이나 ^{244}Cm 등은 熱電物質 또는 熱이온物質과 조합시켜 小型電池를 만들어 人工衛星의 動力源으로서 사용되고 있다. 醫學分野에서는 ^{252}Cf를 사용한 中性子照射治療가 子宮頸癌에 유효한 것으로 알려져 있다.

이 照射治療를 받은 환자의 54%는 5년간 생존했으나 통상의 치료를 받은 환자의 생존비율은 12%로 그 차가 커 이후로 ^{252}Cf治療를 사용하는 병원이 많아지리라 예상된다. ^{238}Pu은 心臟의 페에스메에커로서도 이용되고 있다.

^{252}Cf는 中性子源으로서 放射化分析이나 高爐用 코크스에 함유되어 있는 水分의 管理分析에 사용되고 있다. 또 중성자 radiography에 의한 비행기의 構造缺陷檢知에의 이용이 계획되고 있다.

^{241}Am은 α線에 의한 電離作用을 이용, 煙感知器에 사용되고 있다.

5. 結 言

超우라늄元素研究의 과제는 核燃料 싸이클백크앤드에 관한 연구와 원자핵의 안전성에서 생성이 예측되고 있는 超重元素에 관한 연구로 대별된다. 원자력이 안정된 에너지源으로서의 굳혀진 오늘날 보다 고도화된 핵연료싸이클의 확립이 불가결하며, 이 목적을 달성하기 위해서는 연료속에 생성한 초우라늄원소의 처리에 대한 연구가 필요하다. 사용후 연료가 化學處理되어 생긴 廢液에는 핵분열생성물과 Np, Am, Cm 등과 초우라늄원소가 混在하고 있다. 이 폐액에서 초우라늄원소를 분리해서 폐액의 잠재적 위험성을 저하시킴과 동시에 회수된 초우라늄원소의 효과적인 이용에 대한 연구, 개발이 진행되고 있다.

다음에 地表面에서의 초우라늄원소 移行의 연구이다. 지상에서의 핵폭발 실험에 의해서 생긴 36萬 Ci[10]에 달하는 ^{239,240}Pu 등 환경을 오염시키는 초우라늄원소에 대해 지구상의 分布, 化學形, 生物體로의 이행 등에 대해 연구가 진행되고 있다. 여기서 얻어진 성과는 방사성폐기물의 처리·처분시설에서 새어나오는 것을 가정했을 경우의 초우라늄원소의 거동에 대한 知見을 주고, 다시 廢棄物處理·處分法을 확립하기 위한 기초데이터의 일부가 될 수 있다.

이상은 원자력을 보다 안정된 에너지원으로 하기 위해 필요한 연구이다. 超重元素研究에서는 발견된 ^{266}109의 반감기가 5밀리秒로 대단히 짧지만, 原子力理論에서 추정된 값에 비교하면 대단히 길다. 이것은 다시 원자번호가 큰 元素生成의 가능성을 비장하고 있다. ORNL에서는,超重元素生成의 標的核으로서 가장 바람직한 ^{254}Es를 보다 많이 생산하기 위해 HFIR보다 강력한 中性子束을 가진 研究爐 건설이 검토되고 있다.

이와같이 초우라늄원소의 연구는 실생활에 직접 관계하고 있는 에너지 문제와 未知科學에 대한 도전의 兩面에서 관련 化學研究者의 활약 분야는 대단히 넓다.