

제 5 장 악티나이드 화학

한국교통대학교 화공생물공학과 박병홍

5.1. 일반적 화학 특성

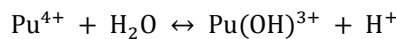
연료 재처리에 있어서 중요한 원소들의 대부분은 주기계의 6번째와 7번째 주기에서 발견된다. 6번째 주기에서 란티에서 디스프로슘에 이르는 희토류 핵분열생성물은 화학적 방법으로 상호분리하기가 매우 어렵다. 화학적 성질에 있어서 이들의 근접한 유사성은 전자 배치에 근거하여 설명할 수 있다. 일반적으로 원소의 화학적 성질은 최외각 전자의 거동에 의하여 결정된다.

란티에서 루테튬까지 15개의 원소로 이루어진 계열을 란티족 계열이라 한다. 이들 원소들은 모두 용액에서 3가 이온을 형성하며, 또한 세륨, 프라세오디뮴, 테르븀의 4가 산화상태와 사마륨 및 유로퓸의 2가 상태도 얻을 수 있다.

주기율 표의 7번째 주기는 악티나이드 계열이라는 유사한 계열이 차지하고 있다. 악티늄을 시작으로 란타넘 계열에서 4f 전자각을 채우는 것과 유사한 방법으로 5f 전자각이 점유되어 있다.

악티나이드족의 화학적 성질은 란타넘족의 경우보다도 덜 유사한데, 그 이유는 5f와 6d에 추가되는 전자들이 란타넘족 4f와 5d의 외각의 전자들보다 덜 단단하게 결합되어 있기 때문이다. 동일한 산화상태의 악티나이드핵종들은 화학적 성질이 비슷하지만 다른 산화상태는 매우 다른 화학적 성질을 보여준다.

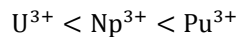
악티나이드 이온들의 가수분해는 수용액 중에서 일어나는 가장 중요한 반응의 하나이다. 높은 양전하를 가진 양이온은 보통 다음과 같이 가수분해를 일으킨다.



그리고

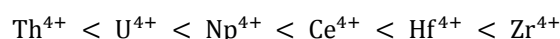


가수분해에 의해 물 분자로부터 수소이온을 치환하려는 경향은 보통 양이온의 전하가 클수록, 가수분해하는 양이온의 물리적 크기가 작을수록 커진다. 예를 들면 우라늄, 넵투늄 및 플루토늄의 3가 이온들의 산도는 다음의 순서로 커져야 하는데,



이는 이온반지름이 감소하는 순서이다.

동일한 이유로 4가 양이온의 가수분해경향은 다음의 순서로 커진다.

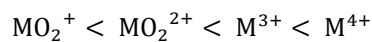


5가 산화상태의 악티닐 MO_2^{2+} 이온과 6가 산화 상태의 악티닐 MO_2^{2+} 이온도 가수분해를 겪게 되는데, 그 이유는 MO_2^{2+} 로 부터 $\text{MO}_2(\text{OH})^+$ 와 같은 가수분해 착물을 형성하려는 정전기 인력은 이온의 순전하와 M원자의 전하, 둘 다에 의해 영향을 받기 때문이다. 또한 산화상태에 따라 이온

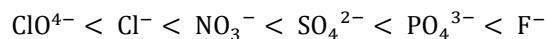
의 반지름도 변화한다.

가수분해도는 용액의 산도에 의존한다. 저산도는 하이드록실기를 포함한 염기성 염이 용액으로부터 침전되는 만큼 가수분해를 촉진한다. 금속 이온들의 가수분해는 고산도, 즉 낮은 OH⁻ 농도 혹은 저산도의 경우 강한 착화제에 의해 억제된다.

양이온들이 음이온들과 결합하여 수용액 중에서 ThF³⁺, ThF₂²⁺, PuNO₃³⁺, PuF₆²⁻ 등의 안정된 착물을 형성하려는 경향은 가수분해 시 거동에 대한 경향과 비슷하다. 앞서 논의한 가수분해에 대한 상대적 경향은 착물형성에 일반적으로 적용되는데, M³⁺와 MO₂²⁺의 순서가 바뀐 것을 제외하면 다음의 순서와 같다.

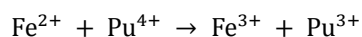


예를 들면 La³⁺ 혹은 Pu³⁺ 등의 양의 3가 이온들은 착물을 형성하려는 경향이 적지만, 양의 4가 이온 M⁴⁺ 그리고 양의 6가 금속인 MO₂²⁺의 수화이온과는 안정된 착물이 형성된다. 또한 착물의 안정도는 착화음이온의 성질에도 의존하여, 약산이나 작은 원자 반지름의 음이온들 그리고 큰 음전하가 있을 경우 가장 강한 착물이 발생한다. 음이온의 착물을 형성하려는 경향은 대략 다음과 같은 순서로 증가한다.

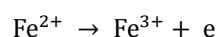
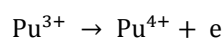


F와 같은 강한 착화 음이온이 용액 중에 존재하면, 가수분해가 억제된다. 위의 논리에 따르면 착화성질의 차이를 이용하여 3가의 희토류 핵분열 생성물로부터 4가와 6가의 토륨, 우라늄, 그리고 플루토늄을 분리할 수 있다. 또한 가수분해의 경향을 분리 공정에 이용할 수도 있다.

액티나이드 이온들의 대부분이 광범위한 산화상태를 가지고 있으므로 산화상태를 조절하는 것은, 특히 플루토늄이 포함될 경우, 화학적 분리에 있어서 매우 중요한 역할을 하게 된다. 산화-환원 액티나이드 원소들과 화합물들이 환경에 누출되었을 경우의 거동에도 매우 중요하다. 우라늄이나 핵분열 생성물로부터, 플루토늄을 선택적 추출하는 것은 분리되는 다른 이온에 대한 플루토늄의 원자가 상태를 적절히 조절하는 것에 많이 의존한다. 예를 들면 TBP를 이용한 추출로 플루토늄을 제염하는데 있어서, 세륨을 4가의 세릭상태로 만들지 않으면서 플루토늄은 4가 상태로 산화시켜야 한다. 또한 우라늄과 플루토늄을 TBP용매를 이용하여 상호 분리하기 위해서는 플루토늄은 4가, 그리고 우라늄은 6가 이어야 한다. 플루토늄 처리에 있어서 만날 수 있는 전형적인 산화-환원 반응의 형태는 제 1철 이온에 의한 Pu⁴⁺의 Pu³⁺로의 환원이다.



이러한 평형군을 다룰 때는 2개의 반쪽반응이나 산화-환원 쌍으로 나누는 것이 편리하다. 이런 방법으로 환원제로부터 산화제로 전자가 이동하는 메커니즘을 할 수 있다. 위의 반응에 대한 2쌍은,



이다. 이것이 바로 쌍의 산화-환원 전위이다. 여러 산화-환원 쌍을 포함한 용액에서 평형에 도달하면, 모든 쌍의 전위는 동일해야 하며, 그렇지 못할 경우 전자들이 한 쌍에서 다른 쌍으로 이동하여 반응이 계속된다. 따라서 산화-환원전위의 농도의존도를 평가할 수 있으며 혼합 원자의 이온들의 용액 중에서 평형농도를 결정할 수 있다. 액티나이드 핵 종의 원자가 상태 사이의 전이에 따른 전위는 표 5.1에 수록해 놓았다.

표 5.1 액티나이드 원소들의 산화-환원전위†

원 소	0/III	II/III	III/IV	IV/V	V/VI	IV/VI	VI/VII
Actinium	2.62						
Thorium	1.8(0/IV)		2.4				
Protactinium	0.97(0/V)			0.29‡			
Uranium	1.85		0.631	-0.613	-0.063	-0.338	
Neptunium	1.83		-0.1551	-0.7391	-1.1364	-0.9377	<-2.07
Plutonium	2.08		-0.9819	-1.1702	-0.9164	-1.0433	-0.847
Americium	2.42		-2.34	-1.16	-1.60	-1.38	
Curium	2.31	5.0	-3.24				
Berkelium		3.4	-1.64				
Californium	2.32	1.9	<-1.60				
Einsteinium		1.60					
Fermium		1.3					
Mendelevium		0.15					
Nobelium		-1.45					

† 1M HClO₄.

‡ 6M HCl

이온화된 용매에서 하나의 비착화이온으로부터 다른 이온으로 전자가 이동하는 것만 포함하는 산화-환원반응은 가역적이며, 실제로 볼 때, 순간적이라 할 수 있다. 그런 반면, 열역학적으로 가능하더라도, 분자의 재배열을 포함하는 반응들은 매우 느리거나, 일어나지 않는다.

5.2. 넵투늄

5.2.1. 넵투늄의 동위원소들

Np²³⁶은 반응로내에서 Np²³⁷의 (n, 2n)반응에 의해 생성되는데, 22시간의 반감기를 가지고 베타 붕괴하여 Pu²³⁶이 된다. Np²³⁷은 반응로내에서 U²³⁵의 (n, γ)반응과 U²³⁸의 (n, 2n)반응으로 시작되는 핵종연쇄에 의해 많은 양이 생성된다.

중성자 포획으로 Np²³⁸을 거쳐 Pu²³⁸로 변환되는데, Pu²³⁸은 동력로에서 플루토늄의 주요 알파 방출 성분이다. 열전기장치의 열원으로 쓸 Pu²³⁸을 생산하기 위해, 넵투늄을 조사된 우라늄으로부터 회수하여, 노내에서 추가조사를 위한 과핵원소를 이용한다. 조사된 우라늄 연료의 정상적인 재처리 시, 고준위 폐기물에는 넵투늄이 포함되어 있다. 반감기가 2.14×10⁶년으로 매우 길기 때문

에, 대부분의 핵분열 생성물과 다른 액티나이드 핵 종들이 붕괴해 버린 이후에도 Np^{237} 은 존속한다.

한편, $2n+1$ 붕괴 연쇄에서 알파붕괴를 하여 Pa^{233} 을 생성하고, U^{233} 과 Th^{229} 를 거쳐 Ra^{225} 및 그 자핵종으로 계속하여 붕괴한다. 긴 반감기와 자핵종들의 방사성 독성 때문에 Np^{237} 은 고준위 폐기물에 있어서 중요한 장기 독성원이다.

이들 폐기물 내 방사성핵종이 지하수에 녹게 되면, 다른 액티나이드 핵 종들과는 달라 넵투늄의 화학은 지층 내에서 효과적으로 흡착에 의해 지연되게 하지 않는다. Np^{238} 은 2.1일의 베타 방출체로 Np^{237} 의 이용 가능성과 함께 Np^{238} 은 과녁을 조사시켜 쉽사리 얻을 수 있다. 화학적 연구에 필요한 추적자로 Np^{239} 대신 쓰일 수 있다. 분열당 포획비가 높기 때문에 핵분열 생성물에 의한 오염이 비교적 작으며, 화학적으로 쉽게 제거할 수 있다.

Np^{239} 은 U^{238} 의 중성자 포획이나 Am^{243} 의 붕괴로 생성되는데, 분리된 아메리슘을 확보할 수 있다면 후자의 방법이 실험실용 제작에서는 가장 용이하다. 노에서 생성된 아메리슘은 순수한 Np^{239} 를 만들어 내지 못하는데, 그 이유는 Np^{237} 로 붕괴하는 Am^{241} 이 존재하기 때문이다.

5.2.2. 넵투늄금속과 화합물

금속넵투늄의 상, 밀도 및 전이온도를 표 5. 2에 수록해 놓았다.

표 5. 2 넵투늄의 금속의 물리적 성질

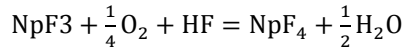
전 이 온 도	상	결 정 구 조	밀도 g/Cm^3
	Solid α	Orthorhombic	20.48
<280	Solid β	Tetragonal	19.40
577	Solid γ	Body-centered cubic	18.04
637	Liquid		

금속넵투늄은 칼슘으로 NpF_4 를 환원시켜 제조한다. 30% 과잉 칼슘과 NpF_4 1몰당 0.25~0.35몰의 요오드 촉진제를 사용하여 100~400g의 NpF_4 로부터 99% 정도의 생성도로 넵투늄을 얻을 수 있다. 금속넵투늄은 상온의 공기 중에서 보호 산화층을 형성하지만, 고온에서는 급격하게 산화된다. HCl 과 H_2SO_4 에서 쉽사리 녹는다. 넵투늄의 산화물에는 5종류의 2성분 산화물이나 수화 산화물이 있으며, 무수 Np(VI) 산화물은 존재하지 않는다. NpO_2 는 가장 안정된 산화물로, 모든 액티나이드의 이산화물의 형성 구조와 함께 결정화되는데 결정밀도는 $11.14\text{g}/\text{cm}^3$ 이다. 600~1000°C의 온도 범위에서 다른 넵투늄화합물의 열분해로 생성된다. 고연소의 NpO_2 는 소량의 불화물을 포함한 고온의 농축질산에 녹는다.

혼합산화물인 Np_3O_8 은 구조적으로 U_3O_8 과 유사하며, 500°C이상에서는 NpO_2 로 분해된다. 넵투늄은 III, IV와 VI의 산화상태에서 2성분의 할로겐화물을 형성한다. 3가의 불화물은 수소가 존재할 때 이산화물, 수산화물, 탄산염, 옥살산염이나 질산염의 플루오르화 수소처리로 제조한다.



다시, 산소가 존재할 때 플루오르화 수소처리로 4가의 불화물로 된다.



위의 반응들은 500°C에서 이루어진다.

300~500°C에서 F₂, BrF₃나 BrF₅를 써서 NpO₂ 혹은 NpF₄를 플루오르화시켜 NpF₆를 만드는데, 이 불화물은 55.759°C와 758torr의 삼중점을 가진다. 6가의 불화물은 습기에 의해 쉽게 가수분해되어 Np(VI)의 산불화물인 NpO₂F₂를 생성한다. 이는 다시 수소로 인해 환원되어 Np(V)의 산불화물인 NpOF₃가 된다.

5.2.3. 넵투늄의 용해화학

수용액 중에서 넵투늄은 III에서 VII까지 5가지의 산화상태로 존재하는데, Np(VII)은 알칼리성 용액에서만 안정하다. 착화제가 없을 경우, 처음의 4가지 산화상태는 수화형태인 Np³⁺, Np⁴⁺, NpO₂⁺와 NpO₂²⁺로 존재하는데 반하여, 7가 상태는 강알칼리성 용액에서 NpO₅³⁻이다.

5가의 넵투늄은 용액 중에서 가장 안정된 상태이며, 염기성 용액에서만 가수분해되어, 고산도에서만 불균등화되고, 다핵착화합물을 형성하지 않는다. 산화-환원전위 측면에서 볼 때, 6가의 넵투늄은 6가의 플루토늄보다 용액 중에서 덜 안정하며, 실제로 6가의 넵투늄은 강력한 산화제로 이온 교환되거나 용매추출 분리에서 볼 수 있는 산화 가능한 물질이 있을 경우 쉽사리 환원된다. 넵투늄의 모든 산화상태는 착화제가 없을 경우, 1M HClO₄에서 불균등화에 안정하지만, 강산에서만은 NpO₂⁺가 Np⁴⁺와 NpO₂²⁺로 불균등화 한다. Np⁴⁺와 NpO₂²⁺는 NpO₂⁺보다 안정된 착물을 형성할 수 있으므로 착화제를 첨가하면 Np(V)의 불균등화는 촉진된다.

3가의 넵투늄은 산소가 없을 때만 안정하여, 수용액 중에서 공기에 노출되면 Np(IV)로 산화된다. 4가의 넵투늄은 음이온과 강 착물을 형성하지만, Np(V)는 약 착물만을 형성하는데 이는 명백하게 넵투닐 이온, NpO₂⁺의 낮은 하전과 작은 크기의 결과이다. 이로써 용매추출과 이온교환에서 Np(V)의 분포상수가 비교적 낮은 이유를 설명할 수 있다. 넵투늄은 음이온교환수지에 흡착시키기 위해서는 넵투늄을 Np(IV)로 환원시켜야 한다. 5가의 넵투늄은 단지 약하게 흡착되며, Np(VI)는 대개의 교환수지에 의해 Np(V)로 환원된다. NpO₂⁺는 비교적 약 유기착물을 형성하므로 그 TBP 착물의 분배계수는 Np⁴⁺와 NpO₂²⁺이온의 TBP착물의 경우보다 매우 낮다.

5.3. 플루토늄

5.3.1. 플루토늄의 동위원소들

플루토늄의 동위원소들은 노 내에서 핵종연쇄에 의해 생성된다. 우라늄과 플루토늄을 연료로 사용하는 노에서는 U²³⁸이 알파 방사능의 대부분을 차지한다. U²³⁵-토륨 연료 사용 시, Pu²³⁸이 주된 동위 원소성분이 된다.

Pu²³⁶은 Np²³⁷의 (n, 2n)반응에 의해 생기며, 2.85년의 반감기를 가지고 알파 붕괴하여 U²³²로 되는데, 이는 순차적으로 천연토륨의 4n 붕괴계열의 요소인 Th²²⁸로 붕괴한다. Pu²³⁸은 Np²³⁷의 중성자 포획과 Np²²⁸의 후속베타붕괴로 생성된다. 86년의 반감기로 알파 붕괴하여 U²³⁸의 4n+2계열의 자핵종인 U²³⁴를 생성한다. 실제로 배출된 핵연료로부터 회수한 Np²³⁷을 조사시켜 약 1ppm정도의 Pu²³⁶을 포함한 순수한 Pu²³⁸을 얻을 수 있다. 또한 분리된 Am²⁴¹을 조사시켜 Am²⁴²과 Cm²⁴²를 생성시켜서, 여기서 생긴 Pu²³⁸ 붕괴 자핵종의 화학적 회수를 통해 더 높은 동위원소적 순도의

Pu²³⁸을 얻을 수 있다. 동위원소적 측면에서, 생물학적 응용 시 방사선피복을 줄일 수 있기 때문에 순수 Pu²³⁸은 바람직하다. 에너지원으로 사용할 경우, 내화 화합물로 만들어 사용한다. 가벼운 음이온들과의 (α, n)반응에서 나오는 방사선피복은 Pu²³⁸을 질화물이나 O¹⁸산소가 감소된 산화물로 만들어 줄 수 있다.

Pu²³⁹는 U²³⁸의 중성자 포획과 두 차례의 베타붕괴를 거쳐 생성된다. 저농축 우라늄의 조사 후 생성되는 플루토늄 중 주된 동위원소 성분으로, 열 및 고속로에서 사용되는 플루토늄 연료의 주된 핵분열성 성분이다. 또한 Pu²³⁹는 24,400년의 반감기를 가지고 알파 붕괴하여 4n+3 붕괴계열의 모핵종인 U²³⁵를 생성한다. 천연 우라늄을 단기간 저 조사선량으로 조사시켜, 비교적 순수한 Pu²³⁹을 얻을 수 있으며, 0.7 MWd/Kg 이하의 연료 조사선량에서 우라늄을 조사시켜 Pu²³⁹가 99% 이상 포함된 플루토늄을 제조할 수 있다. 높은 방사선학적 독성 때문에 노 플루토늄의 실험실 작업은 기밀 장갑 상자 내에서 행해야 한다.

Pu²⁴⁰은 Pu²³⁹의 중성자 포획으로 생성되며, 다른 플루토늄의 동위원소들처럼 고속 중성자에 의해서만 분열이 가능하다. Pu²⁴⁰은 중성자 포획에 의해 핵분열성 핵종으로 변환되므로 Th²³²와 U²³⁸과 같이 친 연료물질이다. 6580년의 반감기를 가지고 알파 붕괴하여 U²³⁶이 되고, 다시 붕괴하여, 4n 붕괴계열의 모핵종인 Th²³²가 된다. 다른 짝수의 질량수를 가진 플루토늄의 동위원소들처럼, 자연성 핵분열에 의해 중성자를 산출하며, 다른 짝수의 질량수를 가진 동위원소에 비해 노 플루토늄 내에 가장 높은 농도로 존재한다.

Pu²⁴¹은 Pu²⁴⁰의 중성자 포획에서 생성되며, 열중성자에 의한 핵분열이 가능하고, 고 조사선량에서 조사된 우라늄과 재순환 플루토늄에서의 에너지 산출에 중요한 기여를 한다. 13.2년의 반감기를 가지고 베타붕괴를 하여, Am²⁴¹이 되고, 이어서 4n+1 붕괴계열 Np²³⁷로 붕괴한다. Pu²⁴¹의 붕괴에서는 단지 저에너지 전자들과 약한 X선만 방출되며, 또한 알파입자는 붕괴의 2.3 x 10⁻³%정도만 생성된다. 그러나 베타붕괴 자핵종인 Am²⁴¹은 붕괴시 감마 방사선을 내며, 따라서 분리된 노-등급의 플루토늄을 다룰 때 차폐 필요성을 더 해준다.

Pu²⁴²는 Pu²⁴¹의 중성자 포획으로 생성되며, 그 반감기는 3.79 x 10⁵년으로 노내에서 생성된 플루토늄 중 감지할 수 있는 정도의 양을 가진 동위원소들 중에서 가장 장수명의 핵종이다. 알파붕괴하여 4n+2 붕괴계열의 U²³⁸이 되는데, Pu²³⁹, Pu²⁴⁰보다 작은 중성자 흡수 단면적을 가지고 있고, 그 중성자-포획 자핵종인 Pu²⁴³이 비교적 단수명이므로 높은 동위원소적 순도를 가진 Pu²⁴²는 분리된 노 플루토늄을 장기간 조사시켜 얻을 수 있다. 반감기가 길고, 따라서 독성이 낮으므로, 실험실내 화학적 연구에 적합하다.

Pu²⁴³은 Pu²⁴²의 중성자 포획에 의해 생성되며, 4.98시간의 반감기를 가지고 베타붕괴를 통해 Am²⁴³이 된다. 반감기가 짧기 때문에 노 조사 동안에는 Pu²⁴³의 농도가 낮으므로 노내에서 장수명인 Pu²⁴⁴의 산출도 무시할 만하다.

Pu²⁴⁴는 8 x 10⁷년의 가장 긴 반감기를 가진 플루토늄의 동위 원소로, Pu²⁴³의 중성자흡수로 생성되는데, Pu²⁴³의 반감기가 짧고, 저농도로 존재하므로, Pu²⁴⁴는 노생성의 플루토늄 중 아주 미미한 정도로 존재한다.

5.3.2. 플루토늄금속 및 화합물

플루토늄금속의 상들과 대기압에서의 그 전이온도들을 표 5. 3에 수록해 놓았다. δ'상은 고순도의 플루토늄에서만 존재하는데, 0.15w/o(무게 백분율)정도의 적은 불순물이 존재해도 연속 델타상

이 된다.

우라늄과 플루토늄은 금속상태에서 고밀도이기 때문에, 높은 증식비를 얻기 위해 고속증식로에서는 금속연료가 각광을 받는다. 그러나 이들 금속들의 고체상 변환과 손상에 대한 감수성 때문에 고연소증식로의 연료로는 비금속 형태에 더 중점을 두고 있다. 플루토늄 금속은 특히 알파와 베타 플루토늄 간에 밀도변화가 매우 크고 열팽창 계수도 크므로, 반복되는 열주기와 방사선 손상에 의한 내부응력을 받게 되면, 핵연료소자의 심한 뒤틀림과 변형이 일어난다. 용융 우라늄과 플루토늄의 용액이 증식로의 액체연료로 고려되어 왔지만, 이들 용융금속연료에 의한 구조재료의 광범위한 부식이 큰 문제로 대두된다.

표 5.3 플루토늄 금속의 물리적 성질

상	온도범위 °C	결정구조	밀도 g/Cm ³	선팽창계수 Per °C(x10 ⁶)
α	25-122	Simple monoclinic	19.86	59
β	122-205	Body-centered monoclinic	17.70	30.3
γ	205-318	Face-centered orthorhombic	17.14	33.3
δ	318-452	Face-centered cubic	15.92	-8.8
δ'	452-476	Body-centered tetragonal	16.00	-63
ε	476-640	Body-centered cubic	16.51	25.6

도가니 내에서 플루토늄의 불화물로나 산화물을 칼슘 환원시켜 제조한다. 플루토늄금속은 고온에서 습한 공기가 존재할 경우 쉽사리 산화된다. 수증기가 존재할 경우, 비합금의 플루토늄 금속은 비교적 적은 산화로도 장기간에 걸쳐 분해되지만, 금속 덩어리는 상온에서의 대기 산화에 비교적 불활성이다. 한편, 미분된 금속은 발화성을 가진다. 플루토늄은 적당한 온도에서 할로겐족과 반응하여 3가의 할로겐화물을 형성한다. 이 금속은 모든 농도의 HCl에 쉽사리 녹으며, 또한 72%의 HClO₄, 85%의 H₃PO₄ 및 농축된 3-클로로 아세트산에도 녹는다. 질산의 경우, 수시간 동안 플루토늄 덩어리에 대해 눈에 보이는 침투를 하지 않는다. 플루토늄은 중간 정도의 농도를 가진 H₂SO₄와는 느리게 반응하지만, 농축된 H₂SO₄와는 반응하여 추가침투를 막을 수 있는 보호피막을 형성한다.

그림 5.1은 플루토늄-산소 계의 상평형도를 보여주고 있는데, 관찰되는 화합물로는 화학량적 Pu₂O₃와 PuO₂ 그리고 비화학량적 PuO_{1.52}와 PuO_{1.61}이 있다. PuO 역시 존재하지만 극단적인 조건 하에서만 볼 수 있으며, PuO₂보다 높은 산화상태의 산화물은 형성되지 않는다. 이산화플루토늄은 동력로의 연료로서 가장 일반적으로 사용되고 있다.

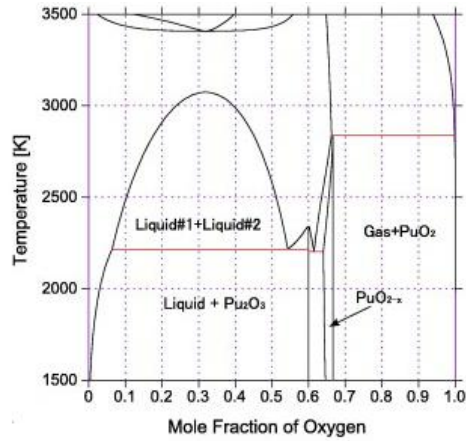


그림 5.1 플루토늄-산소 상평형도

한편, 높은 용융점, 조사 안정성, 금속 및 노 냉각수와의 양립성 및 제조의용이 등, 순수한 UO_2 연료와 동일한 일반적 특성을 가지고 있다. 플루토늄을 연료로 하는 동력로의 대다수 설계에 있어서 연료는 우라늄과 플루토늄 산화물의 혼합물이다.

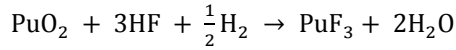
PuO_2 는 플루토늄이나 인산염을 제외한 그 화합물이 공기 중에서 연소할 때 생성되는데, 가장 일반적인 출발 물질로는 질산염이나 옥살산염 등이 있다. $Pu(III)$ 나 $Pu(IV)$ 의 옥살산염은 $1000^\circ C$ 의 공기 중에서 가열하면 순수한 결정의 PuO_2 가 만들어진다. 이산화물의 물리적 외관은 그 기원에 따라 색깔 및 형태가 변화한다. PuO_2 의 결정밀도는 $11.46g/cm^3$ 이고, 용융점은 헬륨에서 $2280^\circ C$ 부터 공기 중에서의 $2400^\circ C$ 까지 변화한다.

실제적 중요성이 있는 플루토늄의 유일한 이성분 산화물로는 과산화물이 있는데, 플루토늄의 정제 및 금속으로의 전환 등의 공정에 있어서 기저가 된다. H_2O_2 를 수성의 플루토늄의 용액에 가하면 먼저 플루토늄 이온이 4가 상태가 되고, 과산화물을 계속 가하게 되면 비화학량적 화합물인 과산화 플루토늄 착물이 석출되는데, 이 화합물은 침전 조건에 따라 조성과 결정형이 바뀐다. 황산염이온을 첨가시키거나, 4.7M 정도의 높은 산도에서 침전을 시키면 처리하기 쉬운 육방의 침전물 생성이 촉진된다. 건조 과산화물은 불안정하여 신속하게 분해되는데, 특히 철이 존재할 경우, 폭발적이다. 과산화플루토늄은 5N 정도까지의 농도의 산에서 안정된 고체이다. 건조한 무황산염의 과산화 플루토늄은 $600^\circ C$ 의 소량 산소를 포함한 HF에서 직접 플루오르화하여 쉽사리 금속으로 환원될 수 있는 PuF_4 를 생산한다.

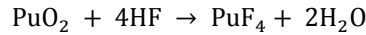
재순환한 플루토늄을 이용하는 동력로 연료의 설계는 대부분 플루토늄과 천연 혹은 감손 우라늄의 혼합산화물을 이용하고 있다. 혼합산화물 연료는 각개의 PuO_2 와 UO_2 이성분 산화물을 기계적으로 혼합한 분말로부터 얻거나 공침된 우라늄-플루토늄 화합물을 배소시켜 만든다

플루토늄의 탄화물로는 PuC , PuC_2 와 Pu_2C_3 등이 제조되고 있는데, 고온에서 금속 플루토늄 혹은 PuH_3 와 흑연을 반응시켜 만든다. 생성물은 보통 PuC 와 Pu_2C_3 의 혼합물이다. 산화 플루토늄은 탄소에 의해 환원될 수 있지만 $Pu(O, C)$ 의 안정성 때문에 고순도의 플루토늄 탄화물의 생성을 저지한다. PuC_2 는 $1750^\circ C$ 이상에서만 존재하며, 일산화 플루토늄은 과잉 탄소가 있는 경우, $13.58g/cm^3$ 의 결정밀도를 가지고 아화학량적 화합물로만 존재하며 $1654^\circ C$ 에서 금속액체와 Pu_2C_3 가 된다.

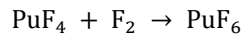
PuF_3 와 PuF_4 는 플루토늄 금속의 생성에 있어서 중요한 중간체로서, PuF_3 는 $600^\circ C$ 에서 HF와 H_2 의 혼합물과 PuO_2 를 반응시켜 얻는다.



PuF₄는 4가 플루토늄의 환원을 막기 위한 산소가 존재하는 경우, 550°C의 HF에서 산화물이나 옥살산염을 반응시켜 만든다.



휘발성의 PuF₆는 550°C에서 PuF₄를 불화시켜 얻는다.



혹은 산화물을 직접 불화시킨다. UF₆와는 대조적으로 PuF₆는 대기압에서 가열하면 승화하지 않는다. 또한 음의 생성 자유에너지를 가지고 있는 안정된 UF₆와는 달리, PuF₆는 열역학적으로 불안정하다. 상온에서 열분해 속도는 매우 느리지만 해리하여 F₂와 비교적 휘발성인 PuF₄가 된다. 만약 플루토늄의 비알파방사능이 Pu²³⁹의 경우와 동일하다면 상온에서 고체 PuF₆의 분해속도는 방사분해에 의해 조절되는데, 이는 1일당 1.5%정도에 이른다.

플루토늄도 또한 삼성분의 산할로겐화물인 PuOF, PuO₂F₂, PuOCl, PuOBr 및 PuOI등을 형성한다.

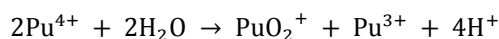
5.3.3. 플루토늄의 용해화학

수용액 중에 플루토늄은 Pu(III)에서 Pu(VII)까지 5개의 산화상태로 존재하는데 수화 이온인 Pu³⁺, Pu⁴⁺, PuO²⁺, PuO₂²⁺와 PuO₂³⁺로서 존재한다. 용액 중 가장 안정된 산화상태는 Pu(IV)로 일반적으로 간주되지만, Pu(III)에서 Pu(VI)까지의 산화전위차는 매우 작아서 처음 4개의 상태는 모두 수용액 중에 동시에 존재할 수 있다. Pu(V)는 불안정하여 불균등화 하지만, 5가의 우라늄 보다는 덜하다. Pu(IV)도 부분적으로 방사분해로 인해 측정할 수 있는 정도만큼 불균등화한다. 산화전위를 조절하지 않는 한 순수한 Pu(III)이나 Pu(VI) 이외의 것을 포함한 용액은 반응하여 Pu(VI)까지 모두 4개의 상태의 다소간의 농도를 포함한 안정된 혼합물을 형성한다. Pu(IV)는 산화 및 환원물질이 없는 경우, 질산 용액에서 보통 지배적이다. Purex 재처리에서는 질산-플루토늄용액에 아질산 이온을 첨가하는데, 이는 Pu(III)을 Pu(IV)로 산화시키고 Pu(VI)를 Pu(IV)로 환원시키기 위함이다.

7가 상태의 Pu(VII)은 염기성 용액의 Pu(VI)이 오존이나 과황산 염에 의해서 혹은 전해에 의하여 산화되었을 때 나타난다. 그 결과 생기는 PuO₂³⁺는 극히 불안정하여 약한 산화 분위기이거나 산성 용액에서는 쉽사리 Pu(VI)로 되돌아 간다.

Purex 습식 분리 공정에서는 플루토늄은 핵분열 생성물로부터의 제염을 위해 Pu(IV)로, 우라늄으로부터의 분리를 위해서는 Pu(III)로 유지된다. 이들 산화상태의 질산염 용액에서의 안정성은 속도현상에 의존하는데, 이는 질산염-환원 쌍 NO₃⁻ - NO(g)와 NO₃⁻ - N₂O₄(g)의 전위가 플루토늄-산화 쌍 Pu(III)-Pu(IV)와 Pu(IV)-Pu(VI)의 경우와 비슷하기 때문이다. 속도는 부분적으로 질산염-환원 생성물인 NO(g)와 N₂O₄(g)의 농도와 용액으로부터의 제거속도에 의해 결정된다.

Pu(IV)의 불균등화는 2개의 반응에 의해 진행되는데, 먼저 느린 반응으로,



이어서 다음의 평형이 신속하게 이루어진다.



위 식의 반응속도는 Pu(IV)농도의 제곱에 비례하는데, 산의 농도가 낮을수록, 온도가 높을수록 빨라진다.

실험 결과들에 의하면, 용액의 온도를 25°C로 유지하고, 불균등화 반응을 지연시키고 Pu⁴⁺이온을 착화시키기 위해 질산농도를 높게 하여, 플루토늄에 대하여 용액을 묽게 하면, 플루토늄은 Pu⁴⁺상태로 안정될 수 있다. 플루토늄 용액에 있어서 또 다른 어려운 점은 방사성 붕괴에 의해 방출된 알파 입자의 이온화 생성물로 인하여 Pu(VI)이 Pu(IV), 그리고 Pu(IV)가 Pu(III)으로 점진적으로 자발적인 환원이 일어난다는 것이다. 플루토늄을 장기간 6가와 4가의 상태로 유지하기 위해서는 산화제를 이용, 낮은 원자가 상태가 발생하는 대로 재산화시키는 것이 필요하다.

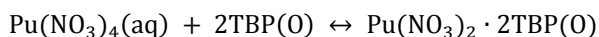
3가 플루토늄 염의 용액들은 일반적으로 3가의 희토류와 비슷하다. 희토류와 같이 수산화물, 옥살산염 및 인산염은 모두 불용성이다. 또한 알칼리와 함께 MPu(SO₄)₂·4H₂O의 형태로 2중 황산염을 형성한다. 공기가 없을 경우, 3가 플루토늄 염의 수용액은 가수분해에 대해 안정한데, 공기에 의해 쉽사리 4가 형태로 산화된다. 4가 플루토늄 염의 용액들은 일반적으로 4가의 세륨 및 우라늄과 비슷하다.

불화물 PuF₄, 칼슘 착불화물 K₂PuF₆, 요오드염 Pu(IO₃)₄ 및 인산염 Pu₃(PO₄)₄은 모두 불용성이다. 과잉의 가용성 수산화물은 Pu(OH)₄을 침전시킨다. 수산화물은 가열하면 쉽게 PuO₂로 변환된다. Pu³⁺, Pu⁴⁺, PuO₂⁺와 산성용액에 과산화수소를 첨가하면 Pu(IV)의 과산화물이 침전되는데, 그 조성은 PuO_{4-x}(NO₃)_{2x}·2-3H₂O처럼 일정하지 않다. 4가 플루토늄은 TTA나 아세틸 아세톤 등과 함께 킬레이트 화합물을 형성하는데, 이는 수용액에서 벤젠으로 추출된다. 4가 플루토늄의 질산염은 TBP로 가장 쉽게 추출할 수 있는 플루토늄의 형태이다.

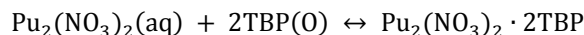
5가의 플루토늄 염은 수용액에서 한정된 안정성을 가지고 있다. PH가 1이상이 되면, 가수분해하기 시작하며, 낮은 PH에서는 PuO₂²⁺와 Pu⁴⁺ 혹은 Pu³⁺로 불균등화 한다. 모든 공통염은 가용성이다. PuO₂²⁺은 산성 용액에서보다 훨씬 강한 산화제이다. 두 이온들은 플루토늄의 용해도가 상응하는 우라늄 화합물의 용해도보다 크다는 점에서도 다르다. 다른 대부분의 측면에서는 두 이온은 비슷하다. 플루토닐 질산염은 물에 잘 녹으며 메틸 이소부틸 케톤과 다른 산화 유기용매에 의해 추출된다.

가용성 수산화물은 Na₂PuO₄ 같은 플루토늄 산염을 침전시키는데, 이들은 탄산나트륨 용액에 착 탄산염의 형태로 녹는다. 플루토닐 인산염, 비산염 및 이중아세트산 나트륨, NaPuO₂(CH₃CO₂)₃는 비교적 잘 녹는다.

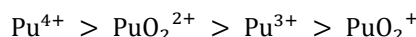
플루토늄 이온들은 많은 음이온들과 착물을 형성한다. 플루토늄의 산화 상태에 따라 음이온을 형성할 수 있는 착화 능력은 변화하고, 그 산화상태는 다른 액티나이드 핵종과 관련하여 선택적으로 조절할 수 있으므로, 음이온 교환은 플루토늄과 다른 액티나이드 원소를 분리시키거나 쉽사리 착화되지 않는 양이온 불순물로부터 분리시키는데 유효하다. 플루토늄은 다음의 전체 반응들에 따라 TBP와 같은 유기착화제와 함께 쉽게 착물을 형성한다.



그리고,

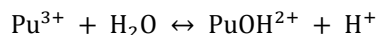


Pu(III)과 Pu(V)에 의해서는 보다 약한 착물들이 형성된다. 이들 추출가능 한 착물을 이용, 연료 재처리 공정에서 핵분열 생성물로부터 우라늄과 플루토늄을 분리하고, 우라늄으로부터 플루토늄을 분배할 수 있다. 가수분해는 수용액 중 플루토늄의 화학에 있어서 가장 중요한 반응들의 하나이다. 플루토늄이온의 가수분해 경향은 다음과 같은 순서로 감소한다.

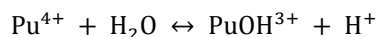


이온들의 상대적인 크기에서 예측할 수 있듯이, 어떤 산화 상태의 플루토늄이 온도 그들의 더 큰 넵투늄과 우라늄의 유사물보다 쉽게 가수분해한다.

Pu^{3+} 의 가수분해는 광범위하지는 않지만, 다음의 반응에 따라 가수분해된 PuOH^{2+} 를 형성한다.



낮은 산도의 용액에서 $\text{Pu}(\text{OH})_3$ 는 약 2×10^{-20} 의 용해도 곱을 가지고 침전한다. 4가의 Pu^{4+} 는 다른 플루토늄 종보다도 쉽게 가수분해한다. 0.3M이하의 수소이온 농도에서 가수분해는 다음의 가역반응으로 시작된다.



낮은 산도의 Pu^{4+} 용액에서 높은 불용성의 수산화물 $\text{Pu}(\text{OH})_4$ 는 7×10^{-56} 의 추정 용해도 곱을 가지고 침전된다.

PuO_2^+ 이온의 낮은 전하 때문에 Pu(V)의 가수분해는 매우 적은 편이다. 가수분해된 Pu(V)는 신속하게 불균등화한다. Pu(VI)의 가수 분해된 단위체와 중합체도 또한 형성된다.

약산성 용액에서 가역적인 가수분해 이후, Th^{4+} 와 U^{4+} 의 가수분해적 거동과 매우 유사하게 고분자량으로 중합된 비가역성 콜로이드 생성물의 형성이 뒤따른다. 이들 중합체들은 매우 작은 별개의 비결정성 입자들로 구성되어 있으며 시간이 경과되면 항상 결정 형태로 전환된다. 플루토늄 중합체의 생성율은 고온에서 크고, 일단 생성되면, 그 생성을 저지할 만큼 높은 산도의 용액에서 쉽게 분산, 혹은 용해되지 않는다. Pu(IV)의 가수분해와 중합화는 충분한 산성의 용액에서 그리고 약간의 착화제가 존재할 경우 억제된다.

Pu(IV)중합체는 상온에서 고농도의 산에 의해 단지 느리게 파괴되지만, 90°C에서는 급격하게 파괴된다. 불화물 이온의 존재는 Pu(IV)중합체의 형성에 거의 영향을 주지 않지만, 그 존재는 해중합을 촉진한다. 플루토늄 중합체는 TBP와 같은 유기착화제에 의해 추출되지 않는다. 유기 용매에서도 또한 중합체가 형성된다. Pu(IV)의 중합화 경향은 플루토늄 용액을 포함한 공정조작에 있어서 매우 실제적인 중요성을 가지고 있다. 산성의 플루토늄 용액을 물로 희석할 경우, 국부적으로도 저산도 부분이 생겨 중합화가 발생할 수 있으므로, 플루토늄 용액은 산성용액으로 희석시켜야 한다. 중합화는 플루토늄 용액으로 수증기나 물이 세어 들거나 증발 시 과열될 경우 일어날 수

있다. 중합체 형성으로 말미암아 전달선로가 막히거나 이온교환 분리가 방해 받고 용매 추출에서 에멀전화와 증발에 있어서 과잉 거품이 생성되며, 임계도 장애를 일으킬 수 있는 플루토늄의 국부적 농축이 일어난다. Pu^{4+} 의 가수분해적 화학은 지하수에 의해 느린 침출이 일어나는 지질학적으로 격리된 방사성 폐기물에 있어서, 그리고 환경에 있어서 플루토늄의 거동과 이동도에 영향을 주므로 중요하다. Pu(IV) 중합체의 흡수 스펙트럼은 플루토늄 수산화물의 침전물인 Pu(OH)_4 와 유사하다. 환경에 있어서 PH의 범위는 4~8인데, 가용성의 비중합화된 Pu(IV) 의 농도는 매우 낮아서 환경화학은 플루토늄의 다른 원자가로의 가능한 산화 혹은 환원이나 착화제의 존재에 의해 지배된다.

중합체의 Pu(IV) 의 조절된 생성은 구형의 입자를 만드는 졸-겔 공정에 매우 중요하다. Pu(IV) 의 질산용액에 암모니아를 첨가하여 Pu(OH)_4 를 침전시키는데, 50°C 에서 묽은 질산으로 해교시키면 졸이 생성된다. 수 개월간 안정된 상태의 졸은 탈수의 유기용매에서 분산되어 겔을 형성하는데, 이는 연소되며 PuO_2 의 구형입자를 생성하게 된다.

5.4. 아메리슘

5.4.1. 아메리슘의 동위원소들

Am^{241} 은 Pu^{241} 의 붕괴에 의해 생성되는데, 458년의 반감기를 가지고, 알파 붕괴하여 Np^{237} 을 생성한다. 동위 원소적 측면에서 시간이 경과한 노생성의 플루토늄에서 순수한 Am^{241} 을 추출할 수 있다. 분리된 Am^{241} 의 조사는 Cm^{242} 의 그램량 정도 생산하는 기술의 기초로서, 초큐륨 원소를 생산하는 한 방법이기도 하다. 그러나, 1차 중성자-포획 생성물인 Am^{242} 과 Am^{242} 은 상당한 핵분열 단면적을 가지므로, Pu^{242} 가 많은 플루토늄의 조사로부터 초큐륨 원소를 생산하는 것과는 달리 많은 열이 발생한다. 핵연료의 성형가공 시 재순환 플루토늄 내에서 Am^{241} 은 시간에 따라 증가한다. Am^{241} 의 붕괴에 수반되는 감마 방사선은 체외 방사선에 기여하므로 개인방어를 필요로 한다. Am^{241} 은 실험 및 노 시동에 필요한 중성자원 중 알파 입자원으로 쓰인다. 베릴륨과 합금하여 AmBe_{13} 을 형성하는데, (α, n) 반응에 의해 고에너지 중성자를 생산한다.

Am^{242} 은 Am^{241} 의 중성자 포획 시 83.8%의 비율로 생성되는 16시간의 반감기를 가진 베타 방출체이다.

Am^{242m} 은 장수명 (152년)의 이상체 상태로, Am^{241} 의 중성자 포획 시 16.2% 생성된다. 조사된 우라늄이나 우라늄-플루토늄 연료의 재처리에서 발생하는 고준위 폐기물 내 $4n+1$ 붕괴계열의 원소 중 하나이다.

Am^{243} 은 Pu^{242} 의 중성자 포획이나 보다 적게는 Am^{242m} 의 중성자 포획에서 발생하는 7950년의 알파 방출체이다. 이 원소는 플루토늄의 장기간 조사에 의해 초큐륨 원소가 생성되는 과정의 중간체이다. 또한 연료 재처리에서 발생하는 고준위 폐기물 중 Pu^{239} 의 원으로 작용한다.

Am^{244} 은 Am^{243} 의 중성자 포획에서 생기는 10.1시간의 베타 방출체이며, Cm^{244} 와 초큐륨 원소로 이끌어 주는 핵종 연쇄의 중간체이다.

5.4.2. 아메리슘 금속과 화합물

제조 공정에는 AmF_3 를 약 1300°C 의 높은 진공상태에서 바륨 증기로 환원시키거나, AmF_4 를 칼슘으로 환원시키거나, 또는 1500°C 의 높은 진공상태에서 란탄이나 토륨으로 AmO_2 를 환원시키는 방법 등이 있다. 아메리슘의 증기압은 란탄이나 토륨보다 훨씬 높으므로, 순수 아메리슘은 기구내

차가운 부분에서 응결된다. 금속 아메리슘은 무기산에 잘 녹는다.

아메리슘의 산화물로는 AmO , AmO_2 와 Am_2O_3 가 알려져 있는데, 이산화물인 AmO_2 가 가장 안정하다. AmO_2 는 모든 액티나이드의 이산화물의 등방형석 구조와 결정을 이루며, 무기산에 잘 녹는다.

이산화물이 수소환원이 되면 Am_2O_3 가 된다. AmO 는 제조 시 산소가 존재하게 되면 아메리슘 금속의 표면 층으로 관찰된다.

아메리슘은 III과 IV의 산화 상태에서 이성분 할로겐 화물을 형성한다. 3가의 불화물은 $400\sim 500^\circ\text{C}$ 의 HF로 AmO_2 를 플루오르화 수소 처리하여 수용액에서 침전시켜 얻는다. AmF_3 나 AmO_2 를 $400\sim 500^\circ\text{C}$ 에서 F_2 로 플루오르화하면 AmF_4 가 생성된다. 염소, 브롬, 요오드와도 유사한 화합물을 형성한다.

5.4.3. 아메리슘의 용해화학

수용액에서 아메리슘은 Am(III) , Am(IV) , Am(V) 와 Am(VI) 의 4가지 산화상태로 존재한다. 착화제가 존재하지 않을 경우, 3가, 5가와 6가의 아메리슘은 주로 수화된 형태인 Am_3^+ , AmO_2^+ 와 AmO_2^{2+} 로 존재한다. 수용액에서 4가 아메리슘은 농축된 불화물과 인산염 용액을 제외하고는 급격하게 불균등화 한다.

3가 아메리슘은 용액에서 가장 안정된 상태이다. 산화-환원 전위에서 알 수 있듯이 아메리슘의 높은 산화상태들은 강한 산화제로 산화될 수 있는 종을 포함하지 않은 용액에서만 존재할 수 있다. 3가 아메리슘은 Cl^- 와 NO_3^- 와는 비교적 불안정한 착물을 티오시안산 이온 CNS^- 와는 더 안정된 착물을 형성한다. 이들은 상응하는 란탄족의 화합물보다 더 안정하므로 LiCl , LiNO_3 혹은 NH_4CNS 등의 농축용액을 이용한 음이온 교환에 의해 3가의 란탄족 원소들과 아메리슘을 분리시킬 수 있다.

3가의 아메리슘은 농축 질산염 용액으로부터 TBP로 추출할 수 있다.

5.5. 큐륨

5.5.1. 큐륨의 동위원소들

Cm^{242} 는 동력로에서 조사된 우라늄 연료의 알파방사능에 가장 큰 기여를 하는 동위 원소로, 고준위 폐기물 중 $2n+2$ 붕괴계열의 중요한 원이다. Cm^{242} 의 알파 방사능은 순수 1g당 120W의 내부열 생성율을 가진다. Am^{241} 의 중성자 조사로 발생한 분리된 Cm^{242} 는 163일 반감기에 비해 단기간 동안 비교적 높은 출력을 내는 원소로서 열원으로 이용되기도 한다.

Cm^{242} 를 생산할 때 동위원소의 순도를 최저고하 하기 위해서는 Am^{241} 과녁의 조사가 낮은 중성자소에서 수행되도록 해야 한다. 높은 중성자 속에서는 Am^{242} 의 핵분열에 의해 연쇄 갈래가 증가하고 Cm^{242} 의 중성자 포획이 일어나 생성되는 Cm^{242} 의 단위양당 Cm^{243} 에 의한 오염이 커지기 때문이다.

Cm^{243} 은 32년의 반감기를 가진 알파 방출체이다. 붕괴의 0.3%정도가 배타방출에 의해 일어나며, Cm^{242} 열원이 Cm^{243} 에 의해 오염되었을 때 수반되는 감마는 차폐문제를 일으킨다. Cm^{244} 는 17.6년의 반감기를 가진 알파 방출체인데, 장수명 붕괴열원과 방사성 핵종 전지원으로 유용하다. 알파붕괴에 의한 비열생성율은 2.8W/g Cm^{244} 이다. 또한 Pu^{239} 를 시초로 하는 중성자 조사에 의한 초큐륨 원소를 생산하는 연쇄의 중간체이다. Pu^{242} 와 Am^{243} 의 반복조사와 Cm^{244} 의 추출에 의해 초기

당 80g의 Cm^{244} 를 얻을 수 있다. Cm^{244} 를 추가 조사하여 질량수가 더 큰 큐륨의 동위원소들과 초큐륨 원소들을 얻을 수 있다. 조사연료의 재처리에서 발생하는 고준위 폐기물 중 Cm^{244} 는 이들 폐기물 Pu^{240} 의 주된 장기원이다.

Cm^{245} 는 9300년의 반감기를 가지는 Cm^{244} 의 중성자 포획에 의해 생성되는 장수명의 알파 방출체이다. 중성자 조사에 의해 초큐륨 원소를 생산하는 과정의 중간체이며, 열중성자에 의한 핵분열 단면적이 2020b으로 매우 커서, 이 과정의 연쇄갈래의 대부분을 차지한다. Cm^{245} 와 그 인접 동위원소들인 Cm^{246} 과 Cm^{247} 은 긴 반감기를 가지므로 큐륨의 화학을 연구하는데 바람직하다.

Cm^{246} 은 5500년의 반감기를 가지는데, 알파 방출하는 큐륨동위원소의 장수명군 중 일원이다. Cm^{245} 의 중성자 포획에 의해 생성된다. Cm^{247} 은 1.6×10^7 년의 반감기를 가지는데, 큐륨 동위 원소의 장수명군 중 3번째 요소이다.

Cm^{248} 은 Cm^{244} 의 조사시 어느 정도의 양으로 생성되는 가장 무거운 큐륨의 동위원소로 350일의 반감기를 가진다. 매우 순수한 Cm^{248} 은 Cf^{252} 의 알파붕괴로 얻을 수 있는데, Cf^{252} 는 플루토늄, 아메리슘, 큐륨 및 버클륨의 장기간 조사시 생성되는 주요 초큐륨 동위원소이다.

Cm^{249} 는 중성자 조사에 의한 큐륨 연쇄를 종결시키는 64분의 베타방출체로 Bk^{249} 로 붕괴한다.

5.5.2. 큐륨 금속과 화합물

μg 정도의 금속큐륨은 탄탈륨 도가니를 이용, 1315~1317°C의 진공실에서 바륨 증기로 큐륨의 3가 불화물인 CmF_3 를 환원시키고, 이어서 1235°C로 가열하여 과잉 바륨과 BaF_2 슬랙을 휘발시켜 제조한다. 더 많은 양은 MgCl_2 - MgF_2 의 용융 금속에 CmO_2 를 부유시키고, 마그네슘-아연합금의 형태로 마그네슘을 첨가하여 큐륨을 환원시켜 제조한다. 반응하지 않은 마그네슘과 아연은 증발로 제거한다.

큐륨의 화학량적 이성분의 산화물에는 Cm_2O_3 와 CmO_2 가 있다. 이산화물 CmO_2 는 350°C 이상에서는 안정되지 못하여 $\text{O}/\text{Cm} < 2$ 인 비화학량적 상으로 변화한다. 삼이산화물 Cm_2O_3 는 용융점인 2002°C까지는 안정하다. 삼이산화물 Cm_2O_3 또는 $\text{Cm}(\text{OH})_3$ 는 $\text{Cm}_2(\text{C}_2\text{O}_4)$ 의 수성화합물을 500~600°C의 공기나 산소 중에서 가열하면 CmO_2 의 조성과 가까운 흑색 화합물이 형성된다. Cm_2O_3 는 600~700°C의 높은 진공상태에서 CmO_2 를 분해하여, 수소로 CmO_2 를 환원시키거나 고온의 대기 중에서 이산화물의 분해로 얻을 수 있는데, 상온에서 안정된 형태는 육방격자이다.

아메리슘처럼 큐륨도 III과 IV의 산화 상태의 이성분 할로겐화물을 형성한다. 3가의 불화물은 $\text{Cm}(\text{III})$ 의 용액에 불화물 이온을 첨가하고, P_2O_5 의 표면에 진공에서 건조시켜, 600°C의 HF기체에서 환원시키면 석출된다. 4가 불화물인 CmF_4 는 400°C의 불소원소에서 무수의 CmF_3 를 가열하여 얻을 수 있다. 3가의 브롬화물과 요오드화물도 또한 형성된다.

5.5.3. 큐륨의 용해화학

수용액에서 큐륨은 $\text{Cm}(\text{III})$ 과 $\text{Cm}(\text{IV})$ 의 산화상태로 존재한다. $\text{Cm}(\text{IV})$ 의 용액은 안정된 착물인 CmF_5^- 나 CmF_6^{2-} 를 형성하는 고농도의 불화물을 포함한 용액에서 CmF_4 를 용해시켜서만 얻을 수 있다. $\text{Cm}(\text{IV})$ 는 강한 산화제로, 안정성을 위한 충분한 착화가 이루어지지 않을 경우, 큐륨붕괴에서 나오는 알파 방사능의 영향하에서 $\text{Cm}(\text{III})$ 로 급격하게 환원된다. 3가의 큐륨은 Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} 및 CrO_4^{2-} 착물을 형성하는데, 이들은 아메리슘의 경우보다 덜 안정하며, 착물의 경우는 큐륨이 아메리슘보다 더 안정하다. 유기착물과 킬레이트도 또한 형성된다.

Cm^{242} 는 조사된 AmO_2/Al 의 도성 합금으로부터, 고온의 NaOH 에서 알루미늄의 용해와 6M HCl 에서의 용해로 회수할 수 있다. 큐륨과 아메리슘은 11M LiCl 로부터 음이온 교환과 12M HCl 로 용리시켜 핵분열 생성물에서 분리시키며, 락트산 용액으로 양이온 교환 칼럼으로부터 선택적 용리를 이용, 큐륨을 아메리슘으로부터 분리시킬 수 있다.

Cm^{244} 는 조사된 Pu/Al 합금과 $\text{AmO}_2(\text{PuO}_2)/\text{Al}$ 도성 합금으로부터 용해, TBP/Dodecane 추출제나 TBP/Kerosene 추출제를 이용하여 플루토늄을 추출시킨 후 추출잔물로부터 삼차아민계열의 추출제로 아메리슘과 큐륨부분을 정제, 2중탄산염 $\text{K}_5\text{AmO}_2(\text{CO}_3)_3$ 의 침전에 의한 아메리슘의 분리 등, 전 과정을 거쳐 회수할 수 있다.