

## 방사능 고정화에 있어서 PVA-PMMA 계의 화학적 특성

원휘준, 안병길, 정종현, 최왕규, 오원진

한국원자력 연구소

### 요 약

Poly(vinyl alcohol)(PVA)-poly(methacrylic acid)(PMMA) 계의 방사능 고정화에 대한 일련의 실험을 수행하였다. 전위차 적정 데이터와 FT-IR spectra 를 해석하여 PVA-PMMA 계의 화학적 특성을 설명하였다. 인위적으로 오염시킨 모래에 대한 침출실험 결과,  $^{241}\text{Am}$ ,  $^{154,156}\text{Eu}$ ,  $^{144}\text{Ce}$  의 전이 계수가  $^{134,137}\text{Cs}$  에 비해 높은 것으로 나타났다. 실험에 사용된 고분자 용액중, PVA-PMMA 계는 전체 방사능의 85 % 이상을 차지하는 Cs 의 고정화에 효과적이었다.

### 1. 서 론

대규모 오염지역을 효과적으로 청정화하고 방사능의 인체에 미치는 영향을 최소화 하기 위해서는, 사고 초기에 방사능의 확산을 억제하여야 한다.

심각한 방사능 누출사고로 발생한 방사능 낙진은 부스러져서 콜로이드로 변하고 궁극적으로는 용해되어 이온교환성 방사성 핵종의 형태로 존재하게 된다. 일정 기간이 경과된 후, 낙진의 용해속도는 시간 변화에 따라 급격히 증가한다[1]. 용해된 방사성 핵종의 종류는 다양하며, 토양에서의 핵종별 이동 및 고정화 처리 후의 경향을 예측하는 것은 오염지역 복구의 중장기적 관점에서 중요하다.

고분자 물질을 사용하여 비나 바람에 의한 토양의 침식을 감소시키기 위한 연구가 수행되었다. 실험된 고분자 물질 중 PVA 와 polyacrylamide 가 토양 안정화와 통기성 향상에 효과적인 것으로 보고되었다[2, 3].

본 연구의 목적은 PVA-PMMA 계의 화학적 특성을 파악하고, PVA-PMMA 계의 물에 의한  $\gamma$ -방사성 핵종별 내침출특성 조사 및 기존 고정화제와의 성능 비교에 있다.

## 2. 실험

PVA-PMAA 계의 pH 를 Metrohm 사의 665 Dosimat 와 682 Titroprocessor 로 측정하였고 FT-IR Spectrophotometer(Digilab Division사, FTS-80)를 사용하여 PVA 와 PMAA 사이의 결합특성을 관찰하였다.

실험용 모래의 입도는 1 mm 이상이 1.2 wt%, 0.5-1 mm 12.2 wt%, 0.25-0.5 mm 53.4 wt%, 0.1-0.25 mm 32.9 wt%, 0.1 mm 이하가 0.3 wt% 이었다. Rigaku-Denki 사의 X-ray Diffractometer (Model 명: Reigerflex, with  $\text{CuK}\alpha$  radiation) 로 관찰한 모래의 결정상태는 quartz 이었다. Quantachrome 사의 BET(Model 명: AUTOSORB-1) 로 분석된 실험에 사용된 모래(0.25-0.5 mm) 의 비표면적은  $0.16 \text{ m}^2/\text{g}$  이었다.

오염 모래에 고정화제를 적용, 건조시킨 후 물에 의해 고정화제의 외부층을 용해시켰다. EG & G ORTEC 사의 MCA와 EG & G ORTEC OMNIGAM code 로 50.23 - 3749.25 KeV 의 주사범위에서  $\gamma$ -방사성 핵종( $^{134,137}\text{Cs}$ ,  $^{241}\text{Am}$ ,  $^{154,155}\text{Eu}$ ,  $^{144}\text{Ce}$ ) 을 분석하였다. 모래에 존재하는 핵종별 방사능양에 대한 침출된 핵종별 방사능양의 비로부터 전이 계수를 산정하였다. 고정화제별 적용조건을 표 1에 수록하였다.

표 1. Experimental Condition

Polymer Solution	wt %	Applied Quantity ( $\text{g}/\text{cm}^2$ )	pH
PVA	2.2	$6.6 \times 10^{-3}$	6.9
PVA + PMAA	2.4		4.4
Lignin + KOH	2.2		10.3
Lignosulfonate	2.2		8.8

## 3. 결과 및 고찰

### 3-1. PVA 와 PMAA 사이의 착물 형성

고분자 카르복시 산의 농도와 pH 와의 관계는 다음의 Katchalsky 식[4] 으로 표현된다.

$$\text{pH} = \frac{1}{m+1} \text{pK} - \frac{m}{m+1} \log[A] \quad (1)$$

여기서 [A]는 산의 농도, pK는 PMAA의 이온화 상수, m은 산 자체의 고유한 상수로 pH를 log[A]의 함수로 도시할 때 기울기로부터 얻어진다. PVA 농도에 따른 pH의 log [PMAA]에 대한 의존성을 그림 1에 도시하였다. [PMAA]가 일정한 점에서 초기 [PVA]의 증가에 따라 pH는 상승하는 경향을 보여준다. 또한, log[PMAA]가 -1 이상에서 pH의 log[PMAA]에 대한 의존성이 변하는 점이 존재한다.

[PMAA]가 일정한 점에서 초기 [PVA]의 증가에 따라 pH가 상승하는 이유가 PVA와 PMAA 사이의 착물 형성에 의한 것이라고 가정하면[5], 착물 농도 [complex]는 일정 pH에서  $[PMAA]_{PVA}$ 와  $[PMAA]_{water}$ 의 차이인  $\Delta C$ 이다.  $[PMAA]_{PVA}$ 는 일정 pH에서 PVA 수용액 내 [PMAA],  $[PMAA]_{water}$ 는 동일 pH에서 순수한 물에서 [PMAA]이다. 착물의 안정도 상수 K를 정의하고, PMAA의 첨가에 따른 총괄 부피에 대한 농도로 환산하여 안정도 상수에 대입한 후 PMAA가 산으로 작용하는 농도인  $[PMAA]_{PVA} - \Delta C$ 를 (1)식의 [A]에 대입하면 (2)식을 얻는다.

$$pH = \frac{1}{m+1} pK - \frac{m}{m+1} \log\{([PMAA]_{PVA} - K [PVA]_0 (1 - [PMAA]_{PVA}/[PMAA]_0)[PMAA]_{PVA})\} \quad (2)$$

여기서,  $[PVA]_0$ ,  $[PMAA]_0$ 는 각각 적정전 [PVA] 및 [PMAA]로 상수이다. (2)식 우변 두 번째 항을 정리하면  $\log(A + K_1 [PMAA]_{PVA} + K_2 [PMAA]_{PVA}^2)$ 의 형태가 되며 이는 그림 1의  $[PMAA]_{PVA}$  변화에 따른 pH 변화를 잘 묘사한다. 또한, (1)식의 [A]를  $[PMAA]_{PVA} - \Delta C$ 로 치환한 식에서 식 (1)을 빼면  $\Delta C$ 와  $\Delta pH$  사이의 관계식을 얻는다.

$$\Delta pH = - \frac{m}{m+1} \log ( 1 - \Delta C / [PMAA]_{PVA} ) \quad (3)$$

$\Delta pH$ 의  $\log ( 1 - \Delta C / [PMAA]_{PVA} )$ 에 대한 의존성을 그림 2에 도시하였다.  $[PVA]_0$ 와 무관하게 점들이 일직선상에 존재한다.

PVA의 알코올기와 PMAA의 카르복시기이 수소결합을 형성한다면 PVA의 알코올기에 해당하는 흡수 peak 위치는 PMAA 첨가로 shift된다. PVA 및 PVA-PMAA 계의 IR spectra를 그림 3에 도시하였다.  $3348.4 \text{ cm}^{-1}$ 의 PVA의 알코올기 흡수 peak는 PMAA 첨가로  $3414$  및  $3437 \text{ cm}^{-1}$ 으로 shift되며 전위차 적정의 해석 결과를 뒷받침한다.

수용액 내에서 PVA와 PMAA는 거대분자간 착물을 형성하며 착물내 카르복시기의 일부는 해리되어 카르복시 음이온으로 존재한다.

### 3-2. 방사성 핵종에 대한 내침출성

0.25 - 0.5 mm 의 오염 모래에 대한 고정화제의 방사성 핵종별 전이 계수를 표 2 에 수록하였다.

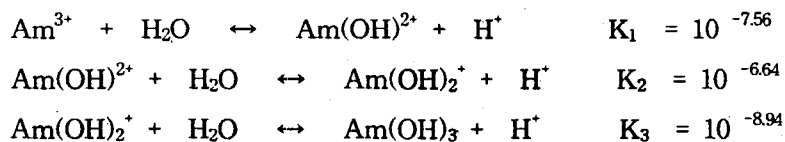
표 2. Transfer Coefficient of Polymer Solution for Each Radionuclide

Radionuclide	Transfer Coefficient ( X 10 <sup>-1</sup> )			
	Lignin	Lignosulfonate	PVA	PVA-PMAA
Am	5.23	5.30	3.28	3.80
Eu	5.55	4.98	2.87	3.23
Ce	4.73	4.73	1.39	2.02
Cs	0.79	0.60	0.99	0.56
Total	1.34	1.09	1.15	0.84

실험된 용액중, 총  $\gamma$ -방사능에 대한 내침출성은 전체 방사능의 85 % 이상을 차지하는 Cs<sup>+</sup> 이온을 효과적으로 고정화시킨 PVA-PMAA 계가 가장 우수하다. +3 가의 란타늄 및 악티늄 이온들은 모래 표면의 흡착 site 들에 걸쳐 양 전하가 분산되는 반면에 Cs<sup>+</sup> 이온은 모래 표면의 흡착 site 와 1 : 1 로 결합한다. 고정화제와 모래 표면 사이에는, Cs<sup>+</sup> 이온과 결합하려는 경쟁반응과 고정화제의 음이온이 Cs<sup>+</sup> 이온을 가교로 모래 표면에 정착되는 반응이 동시에 진행될 것이다. 두 반응중, 후자의 반응이 우세함에 의해 Cs<sup>+</sup> 이온에 대한 전이 계수가 타 이온에 작게 나타난 것으로 판단된다. 음이온을 함유한 lignosulfonate의 Cs<sup>+</sup> 이온에 대한 전이 계수가 lignin과 PVA에 비해 작은 결과가 이를 뒷받침 한다.

Lignin(pH = 10.3) 은 알칼류의 혼합물이지만 PVA(pH = 6.9) 에 비해 Am, Eu, Ce에 대한 내침출성이 불량하며 lignosulfonate(pH = 8.8)의 내침출성과 유사한 경향을 보인다. 이는 용액의 산도가 Am, Eu, Ce의 성질에 영향을 미치고 있음을 나타낸다.

수용액 내에서 Am<sup>+3</sup> 이온의 가수분해 반응은 다음과 같다.



각 단계의 가수분해 상수를 전체 안정도 상수로 환산하고 Ringbom 식에 대입하여, 각 pH에서 각 화학종에 대한 상대적 존재 비율을 결정하였으며 이를 그림 4에 도시하였다. pH가 9 근처에 이르면  $Am^{3+}$ 은 거의 존재하지 않으며  $Am(OH)_2^+$ ,  $Am(OH)_3$ 의 비율이 커지게 된다.  $Am^{3+}$  이온의 수산기는 모래 표면의 음 전하인 siloxane 혹은 silanol기와 정전기적 반발력에 의해 탈착된다. 그 결과, Am에 대한 내침출성이 불량하게 된다. 이 경향은 각 단계의 가수분해 상수가 비슷한 Eu 과 Ce 이온에 대해서도 유사하게 나타난다.

PVA-PMAA계의 적용 조건은  $Am^{3+}$  이온이 거의 단독으로 존재하는 산성 영역이지만 PVA계에 비해 내침출성이 불량하다. 이 영역에서 란탄족 및 악티늄족 이온들은 착물을 쉽게 형성할 수 있을뿐만 아니라 양전하가 모래 표면에 분산되어 있다. 그 결과, 고정화제의 양이온과 결합하려는 경쟁 반응이 우세하게 진행되어 이들 이온에 대한 내침출성이 감소한 것으로 판단된다.

#### 4. 결 론

PVA 와 PMAA 는 수소결합에 의해 착물을 형성하며 착물내에 존재하는 음이온은 오염된 모래 표면에 존재하는  $Cs^+$  이온을 효과적으로 고정화시킨다. 고분자 고정화제를 적용시켰을 때, 고정화제의 음이온은  $Cs^+$  이온을 가교로 모래 표면에 접착될 수 있다. 음이온성 고정화제는 란탄족 및 악티늄족 이온에 대한 내침출성이 불량하다. 이들 이온에 대해서는 중성 혹은 산성 영역에서 중성 고분자 물질을 고정화제로 사용하는 것이 바람직하다.

#### 참고문헌

1. F. J. Sandalls, M. G. Segal and N. Victorova, *J. Environ. Radioactivity*, 18(1993).
2. F. J. Blavia, W. C. Moldenhaeur and D. E. Law, *Soil Science Society of American Proceedings*, 35, PP.119-122(1971).
3. D. Gabriels, W. C. Moldenhaur and D.Kirkham, *Soil Science Society of American Proceedings*, 37, PP. 634-647(1973).
4. A. Katchalsky and P. Spitnik, *J. Polym. Sci.*, 2, 432(1947).
5. H. Horiuchi, *Kobunchi Ronbunshu*, 34, 7(1977).

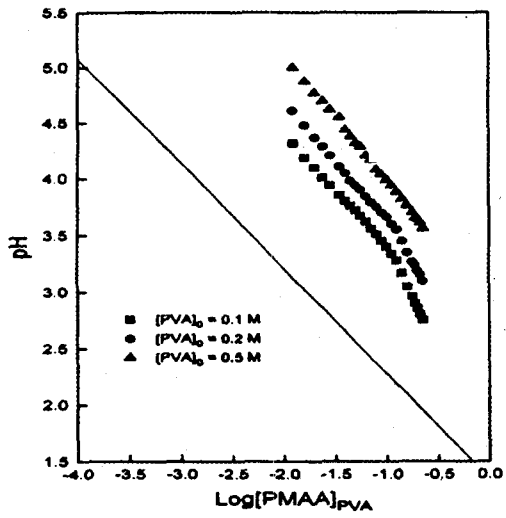


Fig. 1. Plot of pH against  $\text{Log}[\text{PMAA}]_{\text{PVA}}$

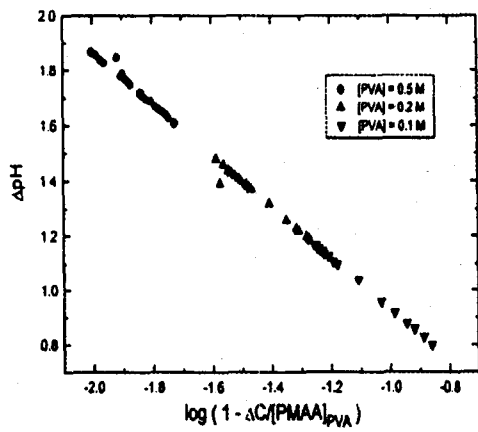


Fig. 2. Plot of  $\Delta\text{pH}$  against  $\text{Log}(1-\Delta\text{C}/[\text{PMAA}]_{\text{PVA}})$

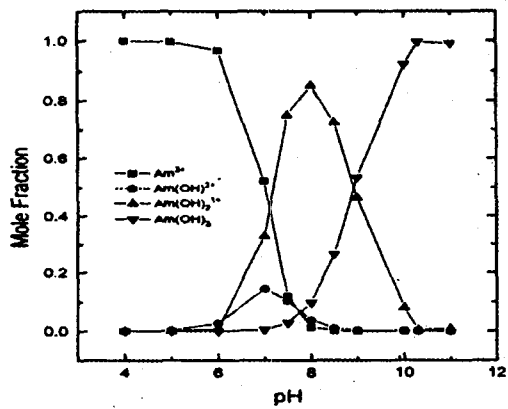


Fig. 4. Fraction of Hydrolyzed Species of Am vs. pH

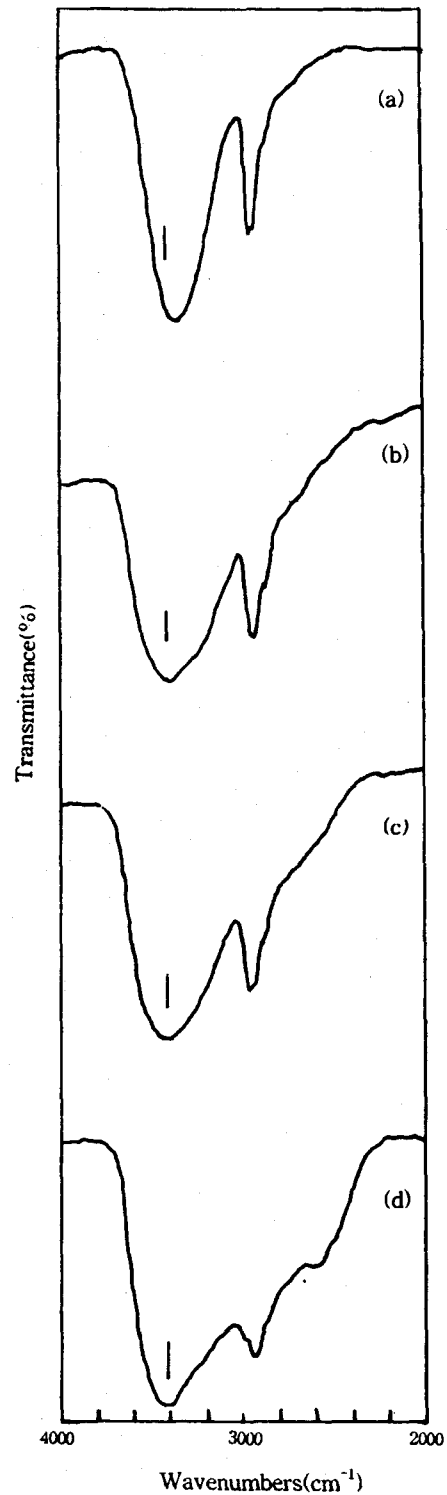


Fig. 3. FT-IR Spectrum of PVA-PMAA SYSTEM. Mole Ratio: (a) PVA: PMAA=1:0, (b) PVA:PMAA=1:0.05, (c) PVA:PM = 1:0.5, (d) PVA:PMAA= 1:5