2003 춘계학술발표회 논문집
한국원자력학회

소수성 막의 산소동위원소 분리특성연구

Separation Characteristics of Oxygen Isotopes with Hydrophobic Membranes

김재우, 박상언, 정도영, 고광훈, 박경배
한국원자력연구소
대전광역시 유성구 덕진동 150

요 약

자연계에 0.2% 존재하는 O-18 산소안정동위원소가 95% 이상 농축된 물은 사이클로트론에서 반감기가 1시간 50분인 β선 방출 방사성 동위원소인 F-18의 생산표적으로 쓰인다. F-18은 양전자방출 단층촬영기(PET: Positron Emission Tomography)에서 진단을 위해 환자가 섭취하는 시약인 ^{18}F-FDG 제조에 필요하다. O-18은 현재 NO(nitric Oxide)를 이용한 저온증류법과 물을 이용한 분별증류법으로 생산되고 있지만 생산국가가 미국, 러시아, 및 이스라엘 밖에 없으며 기술이전 또한 매우 제한적인 분야이다. 따라서, 국내 의료 및 산업계는 독립적으로 O-18을 공급할 수 있는 경제적인 O-18 분리기술의 개발을 요구하고 있다. 우리는 차세대 산소동위원소 분리공정의 하나로 제안되고 있는 분리막확산법(Membrane Diffusion)의 기초연구로 $H_2{}^{16}O$과 $H_2{}^{18}O$의 온도 및 압력에 따른 PTFE 소수성 분리막의 투과 특성을 측정하고 다이오드 레이저 흡수분광법을 이용하여 6‰의 정밀도로 산소동위원소의 분리도를 측정하였다.

Abstract

O-18 stable isotope is used as a target in cyclotron for the production of β-emitter F-18 whose half-life is about 1 hour 50 minutes. F-18 is used for the composition of labeled compound ^{18}F-FDG which is injected to the patients prior to PET(Positron Emission Tomography) scan. Currently, O-18 is produced by the cold distillation of NO and fractional distillation of water only in the US, Russia, and Israel. Since the oxygen isotope production processes are costly and also limited for technology transfer, R&D for more efficient and independent O-18 production process has been claimed by the medical industry during the last several years. For the development of the advanced O-18 separation process, we experimented the permeation characteristics of the hydrophobic PTFE membrane dependent on the water temperature and pressure. Also, degree of O-17 and O-18 isotope separation was measured by diode laser absorption spectroscopy with 6‰ accuracy.

1. 서 론

산소동위원소는 자연계에 99.76%의 O-16, 0.04%의 O-17, 및 0.2%의 O-18로 이루어져 있다. 이들 중 O-18이 95% 이상 포함된 물은 사이클로트론(양성자가속기)에서 양전자방출 단층촬영기(PET: Positron Emission Tomography)용 진단시약인 ^{18}F-FDG의 재료인 F-18의 생산 표적으로 사용된다. F-18은 반감기가 1시간 50분 정도이며 베타선을 방출하는 방사성 동위원소이다. PET는 종양진단에 있어서 CT나 MRI에 비해 탁월한 진단 성능을 보이고 있으며 따라서 PET의 사용이 급격히 증가해 가고 있다. 그러나 PET 진단은 의료보험 혜택이 되지 않고 비용 또한 일회진료에 백만원 정도의 고가여서 사용률이 예상처럼 빠르게 증가해가고 있지 않은 실정이다. PET 진료가 이렇게 비싼 이유는 여러 가지가 있겠지만 그 중 가장 중요한 요인 중 하나는 값비싼 방사성 시약에 있으며 현재 O-18이 95% 이상 농축된 물의 가격은 대략 220,000 원/g 정도로 알려져 있다. 농축물은 NO를 이용한 저온 증류법과 물을 이용한 분별 증류법으로 미국, 러시아, 및 이스라엘에서 독점적으로 생산하고 있다. 그러나 이러한 산소동위원소 농축기술은 기술이전에 매우 민감하며 국내의 경우 기술 축적이 전무한 상태이다. O-18 농축물의 가격은 수요와 공급 법칙에 따라 변동이 있지만 생산 공정의 물리적 한계로 지금의 가격보다 더 이상 내려갈 수는 없으며 수요에 탄력적으로 대응하는데 어려움이 있다. 이러한 이유로 국내에서는 독립적으로 O-18을 공급할 수 있는 경제적인 산소동위원소 생산 기술의 개발이 의료 및 산업계로부터 수 년전부터 요구되어 왔다.

막의 물질 분리특성은 이미 100여 년 전부터 알려져 왔지만 분리공정으로 산업에 적용된 것은 1940년 대 초 우라늄 농축에 사용된 것이 시초이다. 이후 막분리는 60 년대에 이르러 해수의 염분제거를 위한 역삼투 공정을 비롯하여 70 년대 부터는 본격적으로 기체 및 액체 혼합물의 분리공정이 개발되어 왔다. 오늘날에는 분리막의 산업적 응용이 활발하게 진행되어 정수, 공기청정 및 폐수처리 등 우리 일상생활에 밀접하게 연결되어 적용영역을 넓혀가고 있다. 막과 물을 이용한 산소동위원소 분리기술은 90년대 초반 폴란드의 A. G. Chmielewski와 미국의 W. Alexander van Hook에 의해서 개발된 이후로 현재까지 실용화 연구가 지속되고 있다.[1] 친수 및 소수성 분리막을 이용한 막 상단부의 더운물(~ 50 ^{o}C)의 투과특성과 산소동위원소 분리특성이 증명되었고[2,3] 소수성 분리막을 이용한 기초적인 분리단(Separation Stage) 관련 연구를 4 units의 막반응기를 직렬 연결한 Cascade가 실험되었다.[4] 이들 실험 결과는 기존의 산소 동위원소 분리공정 중 하나인 물의 분별증류법 분리계수 α = 1.003보다 큰 α = 1.01 이상을 보여 주고있다. 그러나 발표된 연구들은 막 상단부 물의 온도에 대한 물의 투과 및 동위원소 분리특성이 결여 되어 있으며, 또한 분리막의 기공에 처음부터 채워져 있는 공기의 영향으로 인한 분리도 변화연구가 결여되어 있다. 또한 Chmielewski *et. al.*의 연구는[1] 막 하단부에 차가운 물을 순환하여 막의 위아래면에 온도차를 주었지만 이 경우 물을 저온(15 ^{o}C ~ 20 ^{o}C)으로 유지하는데 많은 에너지 소모가 있어 공정의 단점으로 지적되고 있다. 우리는 막 하단부 차가운 물의 순환을 배제한 상태에서 공정의 에너지 소모를 최소화 하고 막 상단부 물의 온도에 따른 수증기의 투과 및 동위원소 분리특성을 측정하였고 분리막 기공에 있는 공기의 영향을 적절한 실험 장치를 구성하여 동위원소 분리특성을 관찰하였다. 막의 산소동위원소 분리특성은 투과된 수증기와 막 상단부에 순환하는 물의 동위원소 성분비인 $H_2{}^{18}O/H_2{}^{19}O$의 변화를 측정하여 관찰하였다. 일반적으로 물의 산소동위원소의 성분비는 물

을 이산화탄소로 변환시킨 후 질량분석기를 이용하지만 본 연구에서는 물의 혼합진동인 $\nu_1 + \nu_3$ (1.39 μm) 영역의 다이오드 레이저를 이용한 흡수분광 장치를 구성하였고 6‰의 정밀도로 측정할 수 있었다.

2. 본 론

가) 실험의 배경

분리막 확산법을 이용한 물질의 분리는 막의 특성과 분리대상의 물질적 특성을 적절히 이용하여 알맞은 소수성 또는 친수성 막의 선택과 막 반응장치의 구성을 필요로 한다. 산소동위원소 막분리의 기본적인 개념은 물의 O-16, O-17 및 O-18 동위원소 질량 차이로 인한 평형 증기압 차이를 이용하여 막의 기공을 통과하는 질량이 다른 수증기의 기체확산특성에 따라 차별된 투과 정도를 이용하는 것이다. 분리막 윗면으로 주변의 온도보다 높은 더운물이 흐르면 막의 표면에 수증기가 형성되어 막의 기공을 통하여 수증기가 투과하는데 막을 투과하는 수증기에는 가벼운 산소동위원소(O-16)의 성분비가 투과하지 않고 막의 윗면을 지나가는 물에서의 성분비 보다 높아지게 된다. 따라서 막의 윗면을 흐르는 더운물에는 무거운 O-18 동위원소의 농도가 높아지게 되는 것이다. 막을 이용한 서로 다른 물질의 분리를 이해하기 위해서는 물질의 막 투과 현상을 이해하여야 하는데 유체 입자의 Mean Free Path(λ)가 막기공의 지름보다 클때와 작을 때의 두 가지 경우로 나누어 생각할 수 있으며 λ는 다음과 같이 정의된다.[5]

$$l = \frac{kT}{\sqrt{2}pPd^2} \tag{1}$$

여기서 k (= 1.38 x 10^{-23} J/K)는 Boltzman 상수, d는 충돌지름(Collision Diameter)으로 (물의 경우 ~ 4.3), T는 물의 온도, P는 수증기의 압력을 의미한다. 물의 온도가 313 K, 333 K, 그리고 363 K일때 λ는 각각 0.72 μm, 0.28 μm , 그리고 0.087 μm 이다. 일반적으로 λ가 기공의 지름보다 크면 기체의 흐름은 Knudsen Flow의 영향을 받고 λ가 기공의 지름보다 작으면 유체의 흐름은 Bulk Flow로 간주할 수 있다. 우리의 경우, 사용한 막 기공의 지름이 0.2 μm로 수증기 입자의 λ와 비슷하여 Flow Regime의 경계에 위치하고 있음을 알 수 있다. 기공 내 입자의 유체가 Bulk Flow, Knudsen Flow인 경우 유체의 투과속(Permeation Flux)은 각각 다음과 같이 표현된다.[5]

$$N = uer = \frac{nprd^4}{128hL}(P_o - P_L) \quad \text{: Bulk Flow} \tag{2}$$

$$N = \frac{eD}{Lc}K_r(c_o - c_L) \quad \text{: Knudsen Flow} \tag{3}$$

여기서, Bulk Flow의 경우에 υ는 유체의 속도로 $u = d^2(P_o - P_L)/(32hL)$로 주어지며 d는 기공의 지

름, P_o와 P_L은 막의 각각 윗면과 아래 면의 수증기압, h는 유체의 점성도, L은 기공의 길이를 나타낸다. e는 Porosity로 막의 표면에서 기공이 차지하는 비율을 나타내며 $e = npd^2/4$로 주어지며 n은 단위면적당 기공의 수를 나타내며 ρ는 유체의 밀도 및 를 나타낸다. Knudsen Flow의 경우에 D는 기체확산계수, χ는 기공의 굴곡도(Tortuosity), K_r은 제한인자로 기공의 크기 및 투과입자의 크기에 의존하는 함수이며, c_o와 c_L은 각각 막의 윗면과 아래 면의 물질의 농도를 나타낸다. 위 식에 의하면 막을 통한 투과속은 막의 물질 특성인 기공의 크기와 수, 공정 조건인 기체확산계수, 막 상하단부의 압력 및 농도차이에 따라 증가함을 알 수 있다. 0.2 μm 기공을 통과하는 수증기의 경우 $H_2{}^{18}O$과 $H_2{}^{16}O$의 기체확산계수의 차이가 동위원소에 따른 물의 투과속을 결정하여 분리막 확산에 따른 분리계수를 결정하게 되며 $H_2{}^{18}O$과 $H_2{}^{16}O$의 기체확산계수는 동위원소 질량에 의존하며 다음과 같이 주어진다.[6]

$$a_D = \sqrt{\frac{M_{18}(M_{16}+M_0)}{M_{16}(M_{18}+M_0)}} \qquad a_K = \sqrt{\frac{M_{18}}{M_{16}}} \tag{4}$$

α_D는 기공에 불활성 기체(예: 공기, M_o)가 채워져 있는 Molecular Diffusion경우이고 α_K는 공기가 없는 상태에서 수증기만 투과하는 Knudsen Diffusion의 경우이다. 위 식에 따른 물의 O-16, O-17과 O-18, H과 D의 동위원소 분리계수는 표-1에서 알 수 있듯이 기공에 공기가 없는 경우 분리계수가 증가함을 알 수 있다.

표-1. Molecular Diffusion과 Knudsen Diffusion경우의 동위원소 분리계수

Diffusion Type	H_2O/HDO	$H_2{}^{17}O/H_2{}^{16}O$	$H_2{}^{18}O/H_2{}^{16}O$
Knudsen Diffusion ($\mathbf{a}_K$)	1.0270	1.0274	1.0541
Molecular Diffusion ($\mathbf{a}_D$)	1.0166	1.0198	1.0323

나) 분리막 실험장치 및 실험방법

그림-1에서 알 수 있듯이 실험의 기본적인 장치는 막반응기(Membrane Reactor), 항온 물 순환장치, 및 투과되는 물의 수집장치로 이루어져 있다. 먼저 막분리기는 47mm 지름의 원형 막과 막을 수압과 진공으로부터 지탱할 수 있도록 하는 같은 지름의 스테인리스 격자로 이루어졌고 진공을 유지하기 위해 고무 O-링을 사용하였다. 막은 소수성 PTFE(Millipore FGLP)으로 기공의 형태는 불규칙한 거미줄 형태이며 평균 기공의 지름은 0.2 μm이고 막의 두께는 160μm 정도이다. 막의 아래면으로 투과되어지는 수증기는 스테인리스 깔때기를 통과하여 시료 저온트랩(차가운 물 ~ 5 °C)에 수거된다. 항온 물을 순환시키기 위하여 온도조절이 가능한 에틸렌 글리콜 매체에 물 플라스크를 담가 실험 조건에 따라 적정한 온도를 유지하였고 연동(페리스탈틱)펌프를 이용하여 더운물을 순환시켰다. 투과속을 측정하기 위하여 42 °C ~ 44 °C 의 물을 유속을 달리하여 각각 7 시간 이상 순환시키면서 투과된 수증기를 수집하여 마이크로 저울로 무게를 측정하였다. 또한 막

의 기공에 존재하는 공기가 수증기의 기공내 확산 및 투과에 영향을 주는지 확인하기 위하여 물의 온도를 38 ^oC, 53 ^oC 및 68 ^oC로 변화를 주어가며 진공펌프가 없는 경우와 진공펌프를 설치한 경우로 나누어 실행했다. 물의 온도는 반응기의 주입구와 출입구의 온도센서를 이용하여 측정하였고 이 경우 물의 유속은 160 ml/min 으로 고정하였다. 투과되지 않은 순환된 물과 투과되어 수거된 물의 O-18/O-16와 O-17/O-16 산소동위원소 성분비는 다이오드 레이저 흡수분광법으로 분석하여 각기 실험 조건에 따른 산소동위원소의 분리도를 측정하였다. 실험 분리계수는 다음과 같이 정의되고 여기서 x는 목표한 동위원소의 성분비를 의미한다.[7]

$$a_{MD} = \frac{\left(\frac{x}{1-x}\right)_{\text{hot stream}}}{\left(\frac{x}{1-x}\right)_{\text{permeated}}} \quad (5)$$

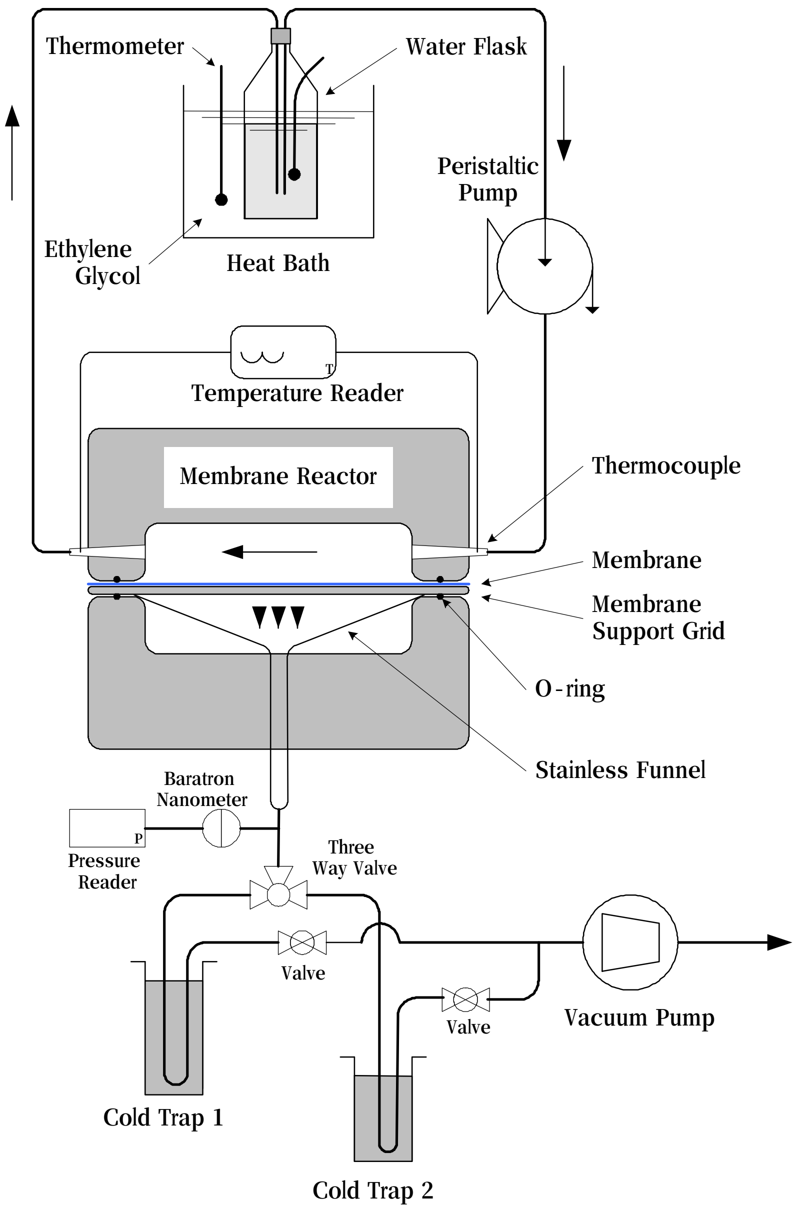


그림-1. 분리막을 이용한 산소동위원소 실험 장치도

다) 실험결과

소수성 막의 수증기 투과특성 측정실험은 더운물의 온도를 42 °C ~ 44 °C로 유지하고 유속은 50, 100, 130 및 160 mL/min에서 각각 7 ~ 8시간 동안 투과된 수증기를 수집하였다. 수집된 물은 마이크로 저울을 이용하여 소수점 둘째자리까지 측정되었다. 사용된 PTFE 막의 유효지름은 40 mm이고 투과 유효면적은 12.56 cm^2 이며 수증기 투과속은 0.5 mL/hr m^2 에서 0.8 mL/hr m^2 까지 측정되었다. 수증기의 투과속은 유속의 증가에따라 증가함을 알 수 있는데 이는 식(1)에서 알 수 있듯이 막의 위아래면의 압력차이가 유속에 따라 증가하기 때문에 투과속이 증가해감을 알 수 있다. 그림-2는 더운물의 유속에 따른 수증기의 투과속을 보여주고 있다.

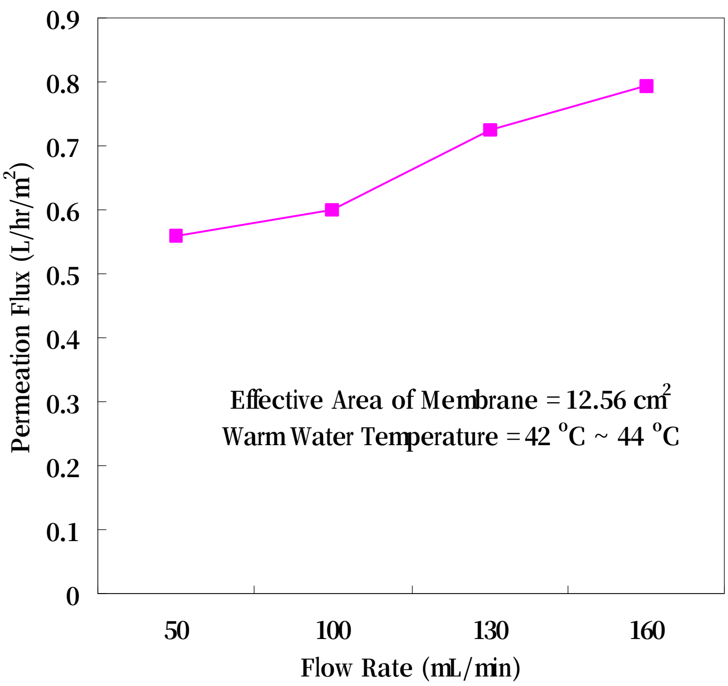


그림-2. 물의 유속에 따른 막의 수증기 투과속 측정

막기공의 공기가 수증기의 투과특성에 미치는 영향을 관찰하기 위하여 그림-1의 실험장치도에서 먼저 진공펌프를 제거한 후 실험하여 기공내 공기의 압력이 대기압 정도로 유지된 상태에서 실험하였다. 더운물의 유속은 160 mL/min으로 고정하였고 더운물의 온도는 38 °C, 52 °C 및 66 °C으로 변화를 주어가며 투과된 수증기를 수집한 후 그림-3과 같은 레이저 분광장치를 이용하여 O-17과 O-18 동위원소의 성분비를 분석하였는데 수집된 물은 분석장치의 진공 시료셀에 주사기로 직접 주입하여 기체 상태의 물분자를 분석하였다. 온도에 따른 수증기의 투과속은 동일한 시간에 수집된 수증기의 양을 비교할 때 온도가 증가함에 따라 증가해 감을 눈으로 확인할 수 있었다. 이는 수증기의 평형 증기압이 온도가 상승함에 따라 증가하는 온도와 평형증기압 곡선을 통하여 확인할 수 있다.[8]

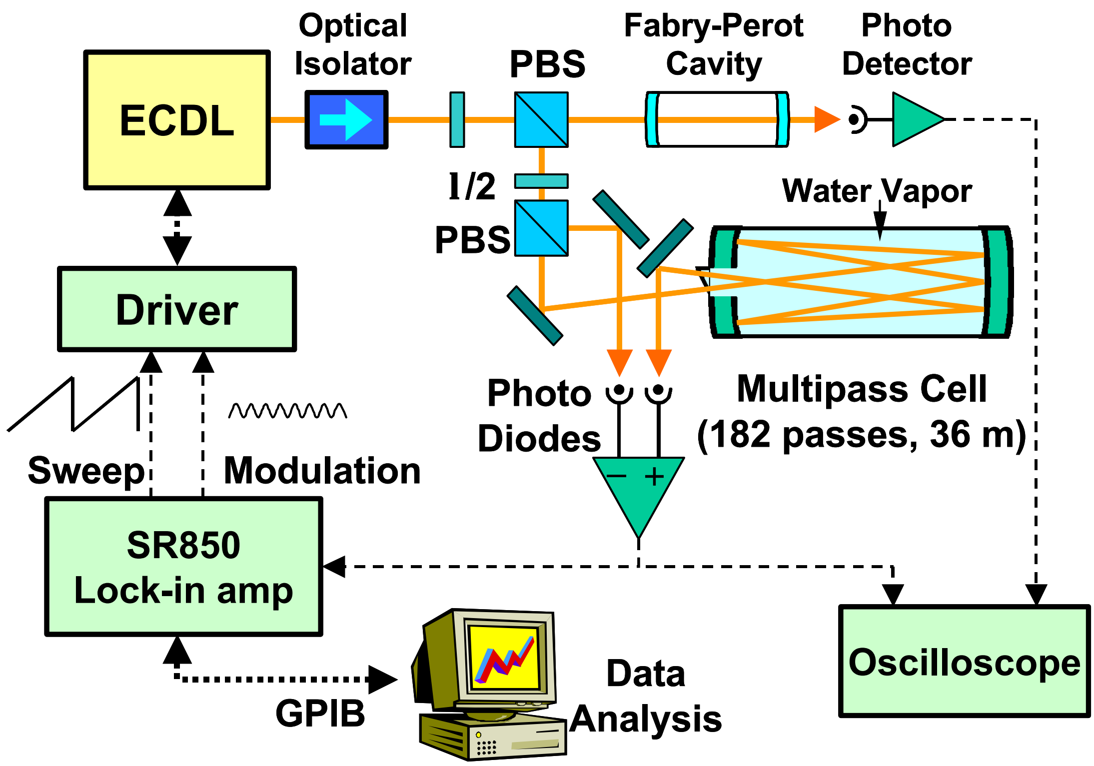
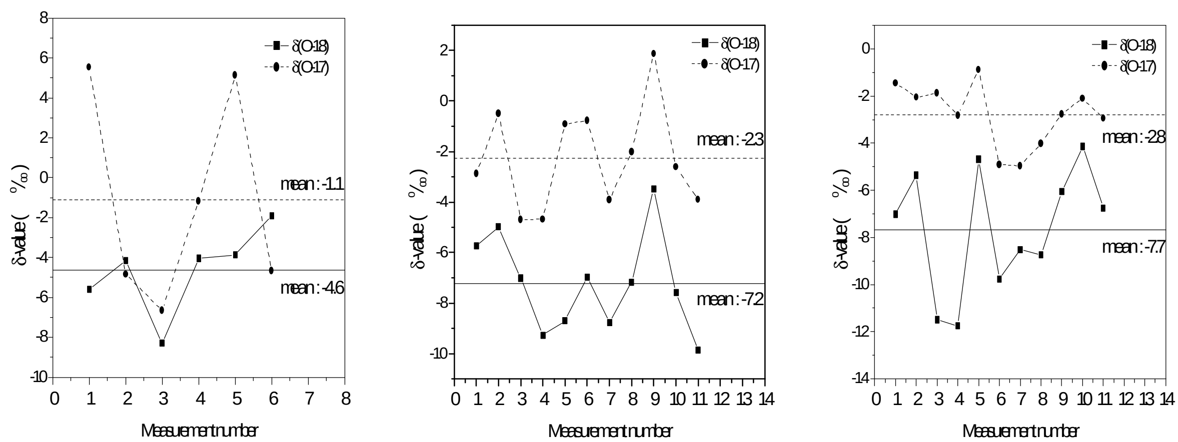


그림-3. 산소동위원소 성분비 분석을 위한 다이오드 레이저 흡수분광 장치도

O-18과 O-17 산소동위원소 분리도는 식(5)에 의하여 막 상단부의 더운물과 하단부로 투과된 수증기의 $H_2{}^{18}O/H_2{}^{16}O$과 $H_2{}^{17}O/H_2{}^{16}O$ 비로 정의되었고 동위원소 분리도는 측정결과 식 (4)로 예상할 수 있듯이 물의 온도가 38 °C, 52 °C 및 66 °C에서 O-18의 경우 각각 4.6‰, 7.2‰ 및 7.7‰ (α = 1.0077), O-17의 경우 1.1‰, 2.3‰ 및 2.8‰ (α = 1.0028) 정도로 온도에 따라 분리도가 증가함을 알 수 있다. 그러나 그림-4에서 알 수 있듯이 높은 온도에서의 동위원소 분리도 차이는 낮은 온도와 비교하여 적음을 알 수 있다.



(a) 38 °C (b) 52 °C (c) 66 °C

그림-4. 물의 온도에 따른 소수성 PTFE 막의 O-17 및 O-18 동위원소 성분비 분석

또한 기체확산이 막 기공내 공기의 영향이 없는 경우와 비교하기 위하여 유속 160 mL/min과 더운물 52 °C에서 그림-1과 같이 진공펌프를 설치하여 막의 기공내에 있는 공기를 제거하고 수증기의 기공내 확산 및 막 투과에 대한 공기의 영향을 최소화 하였다. 막기공에 공기가 없다고 예상되는 경우 분리계수는 10.2‰ (α = 1.01)로 공기가 있는 경우와 비교하여 높은 분리도를 그림-5와 같이 보여주고 있다.

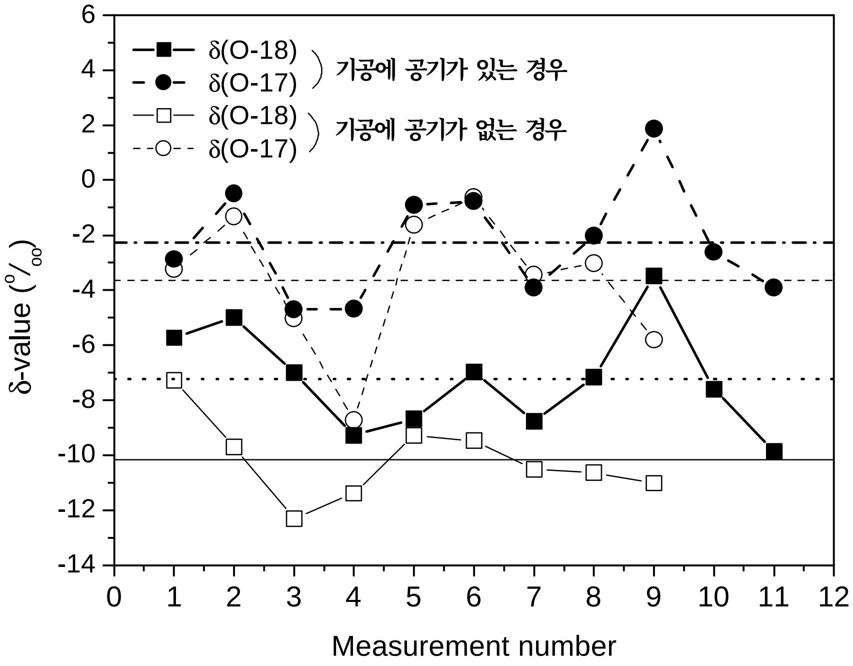


그림-5. 막의 기공에 존재하는 공기의 영향이 있는 경우와 없는 경우의 동위원소 분리특성비교

3. 결 론

본 연구를 통하여 우리는 소수성 PTFE 막의 더운물에 대한 수증기 투과특성과 수증기 입자의 질량에 따른 차별된 투과속(Permeation Flux)을 이용한 산소동위원소의 분리특성을 측정하였다. 더운물의 막 투과속은 물의 유속이 증가함에 따라 증가함을 알 수 있고 이는 분리공정의 효율성을 높일 수 있는 장점으로 적용될 수 있다. 왜냐하면 막을 투과하는 수증기는 O-18이 저감된 Tail이기 때문에 이는 분리공정을 위한 Cascade구성시 막 반응기의 수를 줄여 전체 공정의 규모를 줄일 수 있기 때문이다. 물의 온도에 따른 산소 동위원소의 분리도 증가 및 막 기공내의 공기 제거로 인한 산소동위원소 분리도 증가 또한 관찰되었다. 그러나 이는 물의 온도를 일정한 수준에서 유지하여야 하며 또한 공기를 제거하기 위하여 진공펌프를 사용하여야 하는 등 공정의 에너지 소비와 관계하므로 물의 온도와 산소동위원소 분리도의 관계 및 막 하단부의 압력을 적절하게 조절하는 것은 전체 분리공정의 에너지 효율을 결정하는 매우 중요한 요인이다. 따라서 막확산을 이용한 산소동위원소 분리공정의 개발을 위해서는 Cascade의 효율적인 설계와 더불어 온도, 압력, 분리도, 및 Tail과 Production rate 등 적절한 공정의 조건을 찾는 연구가 진행되어야 한다.

감사의 글
본 연구는 과학기술부에서 시행하는 원자력 중장기 사업의 지원으로 수행되었습니다.

참고문헌

1. W. Alexander van Hook, A. G. Chmielewski, G. Z-. Trznadel, and N. Miljevic, US Patent 5,057,225, Oct. 15, 1991.
2. A. G. Chmielewski, G. Z-. Trznadel, J. Dlutowski, and N. Miljevic, Nucleonika, **34**, 273, 1989.
3. A. G. Chmielewski, G. Z-. Trznadel, N. Miljevic, and W. A. van Hook, J. of Membrane Science, **55**, 257, 1991.
4. A. G. Chmielewski, G. Z-. Trznadel, N. Miljevic, and W. A. van Hook, Separation Science and Technology, **32**, 527, 1997.
5. J. D. Seader and E. J. Henley, Separation Process Principles, John wiley & Sons, Inc., New York, 1998.
6. J. I. Steinfeld, J. S. Francisco, and W. L. Hase, Chemical Kinetics and Dynamics, Prentice Hall. New Jesey, 1999.
7. M. Benedict, T. H. Pigford, and Hans W. Levi, Nuclear Chemical Engineering, McGraw-Hill Book Company, New York, 1981
8. D. R. Lide, Editor-in-Chief, CRC Handbook of Chemistry and Physics 77^{th} Edition, CRC Press, Boca Raton, 1996.