

소수성 PTFE 막의 산소동위원소 분리특성

김재우[†]·박상언·김택수·정도영·고광훈·박경배*

한국원자력연구소 양자광학기술개발부, *하나로이용연구단
(2003년 7월 15일 접수, 2003년 9월 9일 채택)

Separation Characteristics of Oxygen Isotopes with Hydrophobic PTFE Membranes

Jaewoo Kim, Sang Eon Park, Taek-Soo Kim, Do-Young Jeong, Kwang-Hoon Ko, and Kyung-Bae Park*

Lab for Quantum Optics, *Division of HANARO Applications
Korea Atomic Energy Research Institute, Dukjin-Dong 150, Yusung-Gu, Daejeon 305-353, Korea
(Received July 15, 2003, Accepted September 9, 2003)

요약: 본 연구에서는 소수성 PTFE (Polytetrafluoroethylene) 분리막의 산소동위원소 분리특성을 확인하기 위해 물의 온도에 따른 수증기의 막 투과특성을 Air Gap Membrane Distillation (AGMD)과 Vacuum Enhanced Membrane Distillation (VEMD) 방법을 이용하여 각각 측정하였다. 투과된 수증기는 트랩에서 수거하여 투과플럭스 (permeation flux)를 측정하였고 $H_2^{16}O$ 와 $H_2^{18}O$ 의 성분비는 다이오드 레이저 흡수분광법을 이용하여 측정하였다. 분리막을 투과한 수증기에서 무거운 산소동위원소의 성분비가 감소함을 확인하였고 분리계수는 실험 조건에 따라 1.004~1.01로 측정되었다. 또한 분리막의 기공에 있는 공기가 산소동위원소의 분리에 미치는 영향을 확인하였고 기공내 공기가 없을때 동위원소 분리계수가 증가함을 관찰하였다.

Abstract: We measured the permeation characteristics of water with the hydrophobic PTFE membranes dependent on water temperature to confirm the separation of oxygen isotopes using Air Gap Membrane Distillation (AGMD) and Vacuum Enhanced Membrane Distillation (VEMD). Isotopic concentrations of $H_2^{16}O$ and $H_2^{18}O$ of the permeated water vapor were measured by Diode Laser Absorption Spectroscopy. Concentrations of the heavy oxygen isotopes in the permeated water vapor were decreased. Isotope separation coefficients for the hydrophobic PTFE membranes were 1.004~1.01 depending on the experimental conditions. We observed the effects of air in membrane pores on the oxygen isotope separation. Isotope separation coefficients for the hydrophobic PTFE membranes without air in pores are higher than those for the membrane with air in pores.

Keywords: isotope separation, oxygen isotopes, hydrophobic membrane, air gap membrane distillation, and vacuum enhanced membrane distillation

1. 서론

산소동위원소는 자연계에 99.76%의 ^{16}O , 0.04%의 ^{17}O , 및 0.2%의 ^{18}O 로 이루어져 있다. ^{18}O 이 95% 이상 농축된 물은 사이클로트론(양성자가속기)에서 양전자 방출 단층촬영기 (PET: Positron Emission Tomography) 진단환자에게 투여되는 시약인 ^{18}F -FDG의 재료인 ^{18}F 의 생산 표적으로 사용된다. ^{18}F 은 반감기가 1시

간 50분 정도이며 베타선을 방출하는 방사성 동위원소이다. PET는 종양진단에 있어서 CT나 MRI에 비해 탁월한 성능을 보이고 있는 것으로 알려져 있다. PET의 사용이 근래에 들어 빠르게 증가해 가고 있으며 ^{18}O 농축물의 수요 또한 증가해 가고 있다. 그러나 PET 진단은 의료보험 혜택이 되지 않고 비용 또한 일회진료에 수십만원 이상의 고가여서 진료대상이 상당히 제한적이다. PET 진료비가 이렇게 비싼 이유 중 하나는 값비싼 방사성 시약에 있다. ^{18}O 농축물은 산화질소(NO)를 이용한 저온 증류법 또는 물을 이용한 분별 증류법

[†]주저자(e-mail : kimj@kaeri.re.kr)

으로 미국, 러시아, 및 이스라엘에서 독점적으로 생산하고 있다. 그러나 이러한 산소동위원소의 농축기술은 기술이전에 매우 민감하며 국내의 경우 기술 축적이 전무한 상태이다. 이러한 이유로 국내에서는 독립적으로 ^{18}O 농축물을 공급할 수 있는 효율적인 산소동위원소 생산 기술의 개발이 의료 및 산업계로부터 수 년전부터 요구되어 왔다.

분리막과 물을 이용한 Membrane Distillation 산소동위원소 분리는 90년대 초반 폴란드의 A. G. Chmielewski와 미국의 W. Alexander van Hook[1]에 의해서 관찰되었다. 친수 또는 소수성 분리막 상단부에 높은 온도의 물($\sim 50^\circ\text{C}$)이 흐를때 수증기의 투과 및 산소동위원소의 분리특성이 증명되었고[2,3] 소수성 분리막을 이용한 기초적인 분리단(separation stage) 관련 연구가 4 units의 투과셀(permeation cell)을 직렬 연결한 캐스케이드로 실험되었다[4]. 이들 실험은 기존의 산소동위원소 분리공정 중 하나인 물의 분별증류법 분리계수 $\alpha = 1.003$ 보다 큰 $\alpha = 1.01 \sim 1.03$ 을 보여주고 있다. A. G. Chmielewski *et. al.*은 Pervaporation, DCMD (Direct Contact Membrane Distillation)와 AGMD (Air Gap Membrane Distillation) 방법을 이용하였으며 막의 하단부에 차가운 물을 순환시켜 막의 위 아래면의 TPC (Temperature Polarization Coefficient) = $(T_{so} - T_{sl}) / (T_o - T_l)$ 를 AGMD는 0.1 - 0.2, DCMD는 0.6 - 0.7로 유지하였다. 여기서 T_{so} 와 T_{sl} 는 각각 막의 interfacial temperatures, T_o 와 T_l 은 각각 막 위아랫면의 유체의 온도를 나타낸다. 그러나 이 경우 물을 저온($15^\circ\text{C} \sim 20^\circ\text{C}$)으로 유지하는데 많은 에너지 소모가 있어 실제 생산공정에 활용하는데 단점으로 지적되고 있다. 또한 분리막의 기공에 처음부터 채워져 있는 공기의 영향으로 인한 동위원소 분리의 특성을 제공하지 않고 있다. 이는 Yeom[5]의 결과에서도 알 수 있듯이 막분리 공정에 있어서 막하부의 압력 또는 온도 조건은 물질의 투과도와 선택도를 결정하는 중요한 요인이다. 본 연구에서는 AGMD 방법을 이용하여 막 하단부에 차가운 물의 순환을 배제한 상태에서 공정의 에너지 소모를 최소화하고 TPC를 0.1 이상 유지하면서 물의 온도에 따른 수증기의 투과 및 동위원소 분리특성을 측정하였다. 또한 분리막 기공에 있는 공기의 영향을 측정하기 위하여 진공펌프를 이용한 VEMD 장치를 구성하여 동위원소 분리특성을 관찰하였다. 실험에 사용된 PTFE 소수성 막의 산소동위원소 분리계수는 투과된

수증기(permeate)와 막 상단부에 순환하는 물(retentate)의 동위원소 성분비인 $\text{H}_2^{18}\text{O}/\text{H}_2^{16}\text{O}$ 의 변화를 각각 측정하여 계산하였다. 일반적으로 물의 동위원소 성분비는 물을 이산화탄소로 변환한 후 질량분석기를 사용하여 측정하지만 본 연구에서는 $1.39 \mu\text{m}$ 파장영역의 다이오드 레이저를 이용한 흡수분광 장치를 구성하여[6] 측정하였다.

2. 실험

2.1 실험의 배경

물과 분리막을 이용한 산소동위원소 분리는 물분자를 구성하는 각 동위원소의 질량 차이로 인한 평형 증기압 차이와 막의 기공을 통과하는 질량이 다른 수증기의 기체확산특성에 따라 차별된 투과정도를 이용하는 것이다. 분리막 윗면에 높은 온도의 물이 흐르면 막의 표면과 물의 온도차이에 의하여 막의 표면에 물의 증기압에 따른 수증기가 형성되고 막의 기공을 통하여 수증기가 투과하게 된다. 막을 투과하는 수증기에는 기체확산 특성에 따라 가벼운 산소동위원소(^{16}O)의 성분비가 투과하지 않고 막의 윗면을 지나가는 물에서의 성분비 보다 높아지게 된다. 따라서 막의 윗면을 흐르는 물에는 무거운 산소동위원소(^{18}O)의 농도가 높아져 산소동위원소의 분리가 가능하게 된다. 이러한 현상은 입자의 막기공 확산으로 이해할 수 있는데 유체 입자(수증기)의 mean free path(λ)가 막기공의 평균지름보다 클때와 작을 때의 두 가지 경우로 나누어 생각할 수 있다. 기공내 입자의 λ 는 다음과 같이 정의할 수 있다.

$$\lambda = \frac{kT}{\sqrt{2}\pi\sigma^2P} \quad (1)$$

여기서 k ($= 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$)는 Boltzman 상수, σ 는 입자의 충돌지름(collision diameter)으로 물의 경우 $\sim 2.7 \text{ \AA}$ 이며[7], T 는 물의 온도, P 는 수증기의 평형증기압을 의미한다. 식(1)로부터 물의 온도가 40°C , 60°C , 그리고 80°C 일때 수증기의 기공내 는 각각 $1.8 \mu\text{m}$, $0.7 \mu\text{m}$, 그리고 $0.2 \mu\text{m}$ 로 예측할 수 있다. 일반적으로 λ 가 기공의 지름보다 크면($d < \lambda$) 기공내 입자의 흐름은 Knudsen diffusion의 영향을 받고, λ 가 기공의 지름보다 작으면($d > \lambda$) 기공내 입자의 흐름은 molecular

diffusion의 영향을 받는다. 본 연구의 경우, 사용한 막 기공의 평균지름이 0.2 μm로 본 실험의 온도조건(~60°C 이하)에서 기공에 공기가 존재하지 않을 때 수증기의 막 투과는 입자간의 충돌보다는 입자와 기공벽의 충돌에 의해 결정되는 Knudsen flow로 간주할 수 있다. 그러나 막 기공에 공기가 채워져 있는 경우는 어느 온도조건에서도 수증기 입자의 λ가 공기의 영향으로 기공의 지름보다 작으므로 수증기의 막 투과는 대기압의 공기필름을 투과하는 모델을 이용하여 molecular flow로 간주할 수 있다. 입자의 막 투과가 molecular diffusion과 Knudsen diffusion의 영향을 받는 경우 수증기의 투과플럭스는 각각 다음과 같이 표현할 수 있다 [8].

$$N_D = \frac{1}{Y_{ln}} \frac{D\varepsilon}{\chi\delta} \frac{M}{RT} (P_1 - P_0): \text{molecular flow} \quad (2)$$

$$N_K = 1.064 \frac{\gamma\varepsilon}{\chi\delta} \left(\frac{M}{RT}\right)^{0.5} (P_1 - P_0): \text{Knudsen flow} \quad (3)$$

여기서, Y_{ln} 은 공기의 log-mean mole fraction을 의미하며, 공기의 압력이 낮은 경우(deaerated membrane)에는 $Y_{ln} \rightarrow 0$ 이 되어 투과플럭스는 정의될 수 없고 따라서 Knudsen flow N_K 로 표현될 수 있다. D 는 기체확산계수, ε 는 porosity로 막의 표면에서 기공이 차지하는 비율을 나타내고, χ 는 tortuosity factor, δ 는 membrane thickness를 나타낸다. M 은 입자의 질량, R 은 기체상수, T 는 입자의 온도, r 는 기공의 평균지름, P_1 와 P_0 은 각각 막의 윗면과 아래 면의 유체압력을 나타낸다. 따라서 막을 통과하는 수증기의 투과플럭스는 막 기공의 특성 (크기와 수), 입자의 특성에 의존하는 기체확산계수, 막 상하단부의 pressure gradient 등에 따라 변화함을 알 수 있다. 따라서 평균 0.2 μm 막기공을 통과하는 ~60°C 이하 수증기의 경우 기공에 공기가 없는 VEMD 경우에 수증기 투과는 Knudsen diffusion으로 기공에 공기가 있는 AGMD 경우는 모든 온도에서 molecular diffusion으로 생각할 수 있다.

일반적인 distillation process의 동위원소 분리계수는 온도에 따른 각 동위원소의 평형증기압 차이에 의해서 결정된다. 그러나 membrane distillation에서는 식(2)와 (3)에서 알 수 있듯이 각 동위원소 성분의 평형증기압 차이뿐 아니라 기체확산계수의 차이로 인한 차별된 투

Table 1. Oxygen Isotope Separation Coefficients α_K Without Air in Membrane Pores (VEMD) and α_D With Air in Membrane Pores (AGMD)

Separation Coefficients	HDO/H ₂ O	H ₂ ¹⁷ O/H ₂ ¹⁶ O	H ₂ ¹⁸ O/H ₂ ¹⁶ O
α_K (without air in pores)	1.0274	1.0274	1.0541
α_D (with air in pores)	1.0167	1.0167	1.0323

과플럭스에 의해 결정되어 동위원소 분리도의 증가를 가진다. 기체확산으로 인한 H₂¹⁸O(또는 H₂¹⁷O)과 H₂¹⁶O의 분리계수만을 고려하면 수증기가 이상적인 기공을 통과한다고 가정할 때 다음과 같이 표현할 수 있다[9,10].

$$\alpha_D \sim \sqrt{\frac{M_{18}(M_{16} + M_0)}{M_{16}(M_{18} + M_0)}} \quad \alpha_K \sim \sqrt{\frac{M_{18}}{M_{16}}} \quad (4)$$

α_D 는 기공에 공기(M_0)가 채워져 있는 AGMD의 경우이고 α_K 는 공기가 없는 상태에서 수증기만 투과하는 VEMD의 경우이다. 식(4)에 따른 물의 ¹⁶O, ¹⁷O 및 ¹⁸O과 H, D의 동위원소 분리계수는 Table 1에서 알 수 있듯이 기공에 공기가 없는 경우 분리계수가 증가함을 알 수 있다.

2.2 실험장치 및 방법

Fig. 1은 실험의 기본적인 장치를 보여주고 있으며 분리막 투과셀, 향온 물 순환장치와 투과되는 물의 수거장치로 이루어져 있고 물은 deionizer에서 처리한 후 사용하였다. 투과셀은 47 mm 지름의 막(투과 유효면적은 12.56 cm²), 막을 수압 또는 진공으로부터 지탱할 수 있도록 같은 지름의 스테인리스 그물격자(5 mm × 5 mm mesh), 진공을 유지하기 위한 고무 O-링으로 구성되었다. 막은 소수성 PTFE (Millipore FGLP)로 제조사의 규격에 의하면 평균 기공의 지름은 0.2 μm, 막의 두께는 150 μm, 그리고 porosity는 70%이다. 기공은 Fig. 2의 SEM (Scanning Electron Microscope) 사진에서 볼 수 있듯이 불규칙한 거미줄 형태이다.

막의 아래면으로 투과되어지는 수증기는 투과셀의 스테인리스 funnel을 통과하여 트랩에 수거되었다. 향온 물을 순환시키기 위하여 에틸렌 글리콜을 이용한 heat bath에 물 플라스크를 담가 실험조건에 따라 적절한 온도를 유지하였고 연동(peristaltic)펌프를 이용하여 물을 순환시켰다. 막의 기공에 존재하는 공기가 수증기

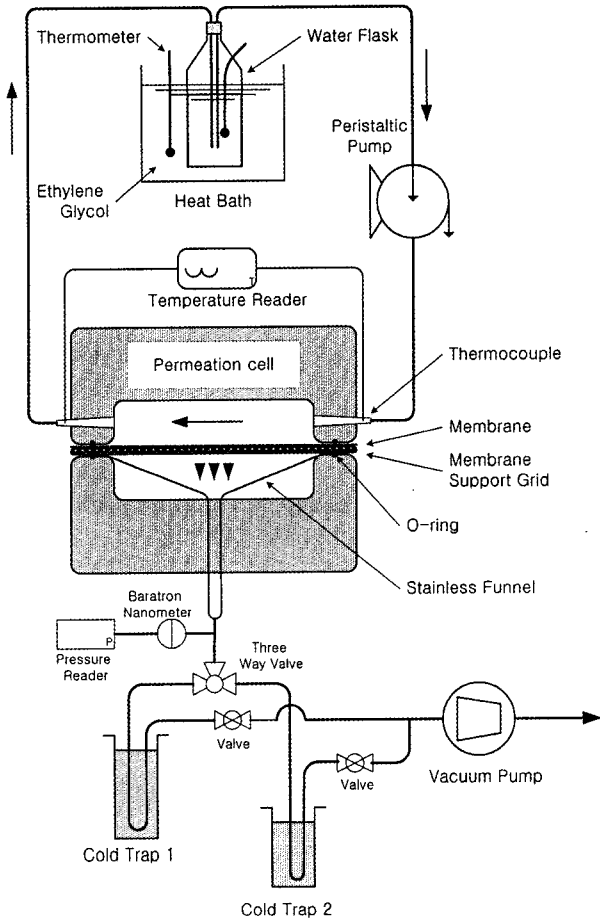


Fig. 1. Schematic diagram of permeation cell system for oxygen isotope separation.

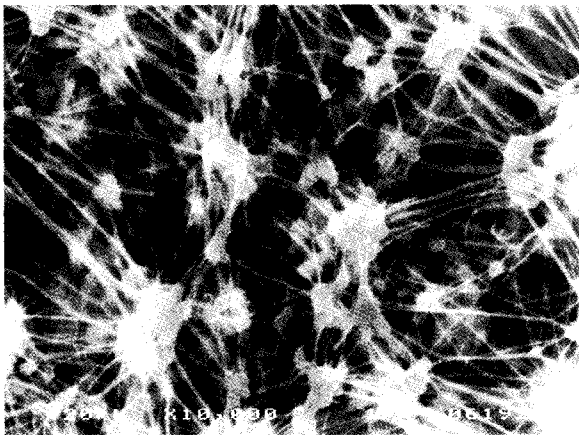


Fig. 2. SEM (Scanning Electron Microscope) photograph of hydrophobic PTFE membrane with 0.2 μm pores on average.

의 막 기공내 확산 및 투과에 미치는 영향을 확인하기 위하여 Fig. 1에서 진공펌프를 제거한 AGMD과 진공펌

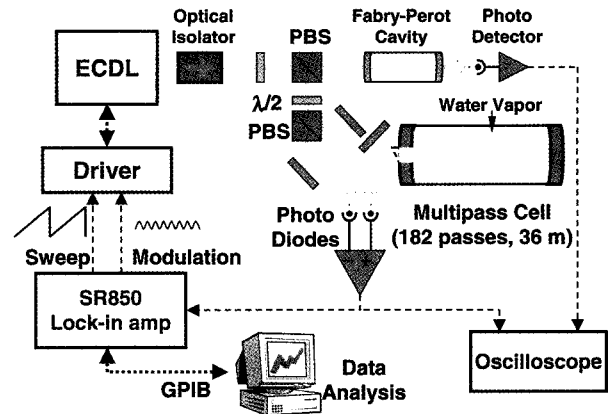


Fig. 3. Schematic diagram of diode laser absorption spectroscopic system for oxygen isotope concentration analyses.

프를 설치하여 막 기공의 공기를 제거하는 VEMD로 나누어 실행했다. VEMD의 경우 downstream pressure는 온도에 따라 10~40 torr로 측정되었다. AGMD의 경우 물의 온도는 각각 40°C 에서 60°C 사이에서 10°C 간격으로 변화를 주었고 water flow rate은 각각 50 mL/min, 100 mL/min, 130 mL/min 및 160 mL/min에서 각각 6~7시간 동안 투과된 수증기를 상온트랩에서 수집하였다. 높은 온도의 물은 공정의 에너지 효율면에서 의미있는 경제성을 주지못하기 때문에 본 실험에서는 제외하였다. VEMD 실험에서는 물의 유속은 160 mL/min로 고정시키고 AGMD와 같은 물의 온도에서 각각 1시간 미만으로 저온트랩에서 수증기를 수집하였다. 각각의 경우 실험 도중 노즐에 묻어 있는 물의 양은 무시하였고 수집된 물은 마이크로 저울을 이용하여 소수점 둘째자리까지 측정되었다. 물의 온도는 반응기의 주입구와 출입구의 온도센서를 이용하여 0.1°C의 분해도로 측정되었다.

투과되지 않고 막의 상단부를 흐른 retentate (표준시료)과 수증기로 투과되어 수거된 permeate (측정시료)의 $\text{H}_2^{18}\text{O}/\text{H}_2^{16}\text{O}$ 산소동위원소 성분비는 Fig. 3과 같은 다이오드 레이저 흡수분광 장치로 분석하여 각기 실험 조건에 따른 산소동위원소의 분리도를 측정하였다. 물의 경우, ν_1 (symmetric vibrational stretching mode), ν_2 (anti-symmetric vibrational stretching mode), ν_3 (vibrational bending mode) 3개의 기본진동이 있으며 1.39 μm ($\sim 7190 \text{ cm}^{-1}$) 영역의 혼합진동 모드인 $\nu_1 + \nu_3$ 의 각 동위원소에 의한 회전-진동 (rovibrational) 흡수 peak의 높이를 비교하여 동위원소 성분비를 측

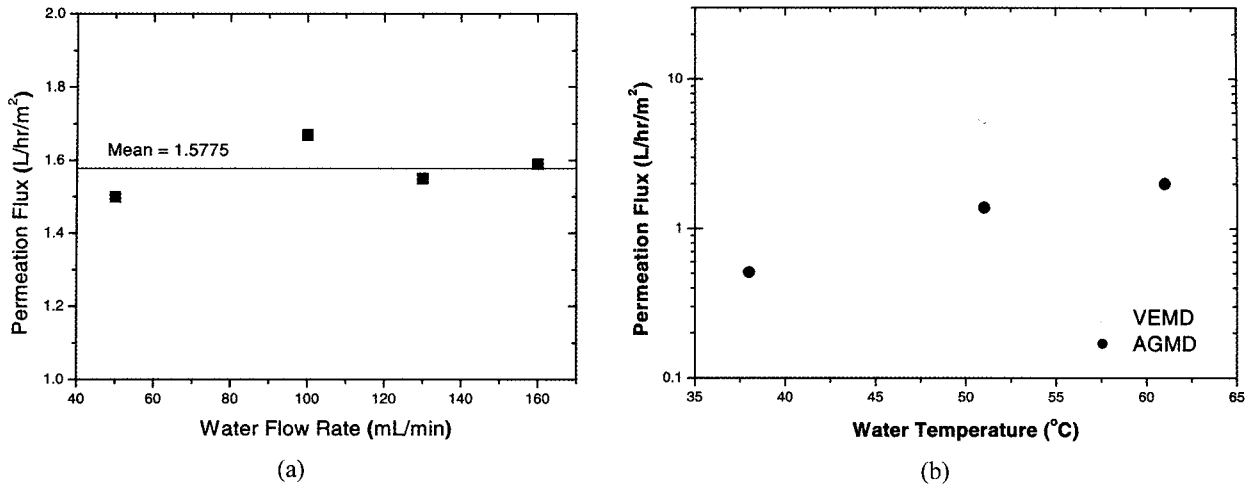


Fig. 4. Water vapor permeation properties of hydrophobic PTFE membrane (a) Water flow rate dependent permeation flux for AGMD (water temperature = 51°C) (b) Temperature dependent permeation flux for AGMD and VEMD (water flow rate = 160 mL/min)

정하였다. $H_2^{18}O$ 와 $H_2^{16}O$ 의 회전-진동에너지는 각각 7183.5864 cm^{-1} 와 7183.6856 cm^{-1} 이다[6,11]. $H_2^{17}O/H_2^{16}O$ 의 경우는 peak 높이의 변화비가 측정오차 범위밖에 있어 데이터의 신뢰도가 낮아 본 연구에서는 제외하였다. 흡수분광용 광원인 다이오드 레이저(Sacher, Model TEC 500-1380)는 출력이 ~3 mW인 Littman 외부공진형을 사용하였다. 수증기의 흡수신호 세기를 증가시키기 위하여 총 흡수길이가 36 m인 다중경로 흡수셀(Newfocus, Model 5611)을 사용하였다. 또한 신호의 S/N비를 향상시키기 위하여 lock-in-amplifier (Stanford Research Systems, Model SR850)를 사용하였고 생성된 일차 조화신호의 peak-to-peak ratio를 이용하여 산소동위원소 성분비를 측정하였다.

표준시료와 측정시료는 교대로 시료셀에 주입되어 수증기 7 torr의 일정한 압력에서 레이저 주파수를 스캔하여 각각의 신호를 측정하였다. 각 시료를 40번씩 스캔하여 평균값을 구하였고 측정의 정밀도를 높이기 위하여 이러한 과정을 여러 번 거쳐 다시 평균값을 구하였다. 측정된 신호의 획득과 처리는 Agilent Vee 프로그램 이용하였고 Beer-Lambert 법칙에 의하여 분리계수를 계산하였다. ^{18}O 산소동위원소의 분리계수는 일반적으로 식(5)의 첫번째 term과 같이 정의되고 여기서 x 는 물에서의 ^{18}O 의 성분비를 의미한다. 레이저 흡수 측정신호를 이용하는 경우는 $H_2^{18}O$ (또는 $H_2^{17}O$)과 $H_2^{16}O$ 의 line intensity $I(\nu) = I_0 \exp[-S(T)g(\nu - \nu_0)nl]$ 로 정의할 수 있다. 여기서 I_0 와 $I(\nu)$ 는 레이저광의 시

료흡수 전후의 세기이며 $S(T)$ 는 line strength, $g(\nu - \nu_0)$ 는 가 중심인 line-shape function, n 은 number density 이고 l 은 optical path length를 의미한다. 여기서 온도가 일정할 경우 $S(T)$ 와 $g(\nu - \nu_0)$ 는 상쇄되기 때문에 $H_2^{18}O$ (또는 $H_2^{17}O$)과 $H_2^{16}O$ 의 분리계수는 측정된 line intensity ratio $a = \ln[I(\nu)/I_0]$ 의 함수로 식(5)의 두번째 term과 같이 정의 할 수 있고 i 는 산소동위원소 ^{18}O (또는 ^{17}O)을 의미한다.

$$a = \frac{\left(\frac{x}{1-x}\right)_{retentate}}{\left(\frac{x}{1-x}\right)_{permeate}} \approx \frac{\left(\frac{a_i}{a_{16}}\right)_{retentate}}{\left(\frac{a_i}{a_{16}}\right)_{permeate}} \quad (5)$$

3. 실험결과 및 고찰

AGMD의 경우 물의 온도를 일정하게 유지하고 물의 순환 유속을 변화시켰을때 Fig. 4(a)에서 알 수 있듯이 소수성 막의 수증기 투과플럭스는 막 상단부에 흐르는 물의 주어진 유속에 따라 변하지 않음을 알 수 있다. 이는 Chmielewski *et. al.*[4]과 R. W. Schofield *et. al.*[12]의 결과와 일치하는데 막 분리공정의 모듈디자인에 중요한 요인으로 공정에너지의 효율을 증대시킬 수 있는 막 분리공정의 장점으로 작용한다고 할 수 있다. Fig. 4(b)는 AGMD와 VEMD의 경우 일정한 유속에서 온도의 증가에 따라 수증기의 투과플럭스가 증가함을

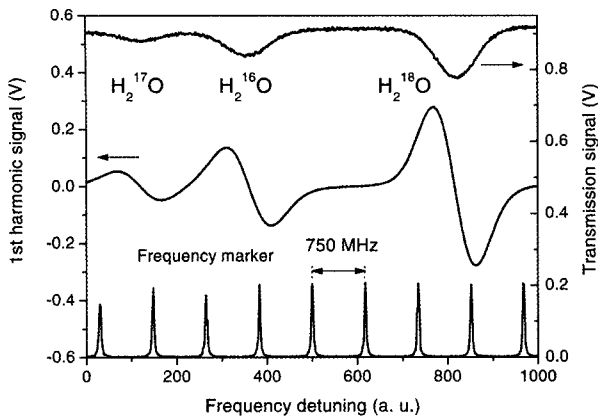


Fig. 5. Absorption spectrum of $H_2^{16}O$, $H_2^{17}O$, and $H_2^{18}O$.

보여주고 있는데 이는 막 표면의 수증기 증기압이 온도가 상승함에 따라 증가하는 수증기의 평형증기압과 막의 상하단부 interfacial 온도 차이에 의한 압력차이 (pressure gradient)로 driving force가 증가한 결과로 예상된다. 특히 VEMD의 투과플럭스는 물의 온도에 따라 진공펌프가 사용되지 않은 AGMD와 비교하여 최고 4 배 이상 증가하였음을 관찰하였다. 이는 VEMD의 경우 막의 상단부와 하단부에 걸린 pressure gradient로 인한 driving force가 AGMD보다 크게 작용되어 수증기의 투과 확산속도가 증가하였고 결과적으로 투과플럭스가 증가하였음을 알 수 있다. 또한 기공내에 처음부터 존재하는 공기는 stationary film의 역할을 하여 binary diffusion으로 인한 수증기의 확산속도 감소 요인으로 작용하며 기공내 공기는 시간이 지나도 제거되지 않아 결과적으로 수증기의 투과를 방해하는 요인으로 작용하기 때문이다. 따라서 수증기의 투과플럭스를 결정하는 주요 요인은 수증기의 막 상하단부의 압력(온도)차이와 이로 인한 수증기의 투과 확산속도와 막의 deaeration임을 실험적으로 확인할 수 있었다. 그러나 물의 온도 증가에 따른 투과플럭스의 증가와 VEMD 방법을 이용한 투과플럭스의 증가는 동위원소 분리계수와 직접적으로 관계하기 때문에 실험적으로 적절한 실험조건을 찾는 것은 매우 중요하다.

Fig. 5는 산소동위원소에 따른 물의 흡수스펙트럼 신호, lock-in-amplifier에서 증폭되어 S/N비를 향상시킨 1st harmonic 신호 및 자유분광범위 (free spectral range)가 750 MHz인 공초점공진기(confocal Fabry-Perot cavity)의 투과신호를 각각 보여주고 있다. 본 연구에서는 S/N비가 향상된 각 동위원소의 1st harmonic 신호의

peak-to-peak 높이를 비교하여 식(5)에 근거한 산소동위원소 분리계수를 얻었고 분리도는 $^{18}O(\%)$ 로 나타내었다. 여기서 $\delta \%$ 은 동위원소 성분비 1/1000의 변화를 의미하며 동위원소 분리계수는 $\alpha = 1 - \delta^{18}O(\%)/1000$ 과 같다.

Fig. 6은 물의 온도에 따른 AGMD와 VEMD의 산소동위원소의 분리도를 $\delta^{18}O(\%)$ 로 보여주고 있다. 공기가 막기공에 존재하는 AGMD의 경우, 물의 온도가 (a) 38°C, (b) 51°C, (c) 61°C에서 ^{18}O 동위원소 분리도는 각각 $\delta^{18}O(\%) = -4.41\%$, $\delta^{18}O(\%) = -7.23\%$, $\delta^{18}O(\%) = -7.46\%$ 이고 ^{18}O 동위원소 분리계수는 각각 $\alpha = 1.0044$, 1.0072, 1.0075이다. 측정된 물의 온도는 순환하는 물의 온도를 40, 50, 60°C로 heat bath setting 하였으나 투과셀의 inlet과 outlet의 온도를 측정하여 평균한 값이다. 막기공이 deaeration되어 수증기만 확산하는 VEMD의 경우, ^{18}O 의 동위원소 분리도는 (a) 38°C, (b) 51°C 및 (c) 61°C에서 각각 $\delta^{18}O(\%) = -6.71\%$, $\delta^{18}O(\%) = -10.2\%$, $\delta^{18}O(\%) = -7.15\%$ 이고 ^{18}O 동위원소 분리계수는 각각 $\alpha = 1.0067$, 1.0102, 1.0072이다. Table 2는 VPIE (Vapor Pressure Isotope Effects)에 의한 일반적인 물증류법의 분리계수[13]와 측정된 AGMD, VEMD의 동위원소 분리계수를 비교하여 보여주고 있다. AGMD의 분리계수 측정치는 VPIE의 분리계수와 비슷한 값을 보여주고 있으나 38°C의 경우에 VPIE의 분리계수보다 ~50% 감소된 값을 보여주고 있는데 이에 대해서는 좀더 자세한 입자의 거동 연구가 필요한 것으로 사료된다. 반면에 VEMD의 분리계수 측정치는 30% 증가한 51°C 경우를 제외하고는 VPIE의 분리계수와 비슷하거나 약간 높은 값을 보여주고 있다. 본 연구에서 측정된 AGMD의 산소동위원소 분리계수들은 Chmielewski *et. al.*[4]의 분리계수보다 30% 정도 낮은 값을 보여주고 있는데 이는 본 실험의 경우 막반응기의 하단부에 차가운 물을 순환시키지 않아 막의 TPC가 Chmielewski *et. al.*의 실험(0.1-0.2)보다 높은 때문으로 예상되지만 막의 TPC 증가와 동위원소 분리도 감소에 대한 고찰은 앞으로 공정의 효율성 제고에 필요하다.

본 실험의 AGMD에 대한 VEMD의 분리계수 증가는 기체확산의 특성으로 이해할 수 있으며 그림에서 알 수 있듯이 막 기공에 존재하는 공기가 동위원소 분리에 영향이 있음을 실험적으로 증명하고 있다. 온도의 증가에 따라 AGMD는 동위원소 분리도가 증가하는 경향을 보

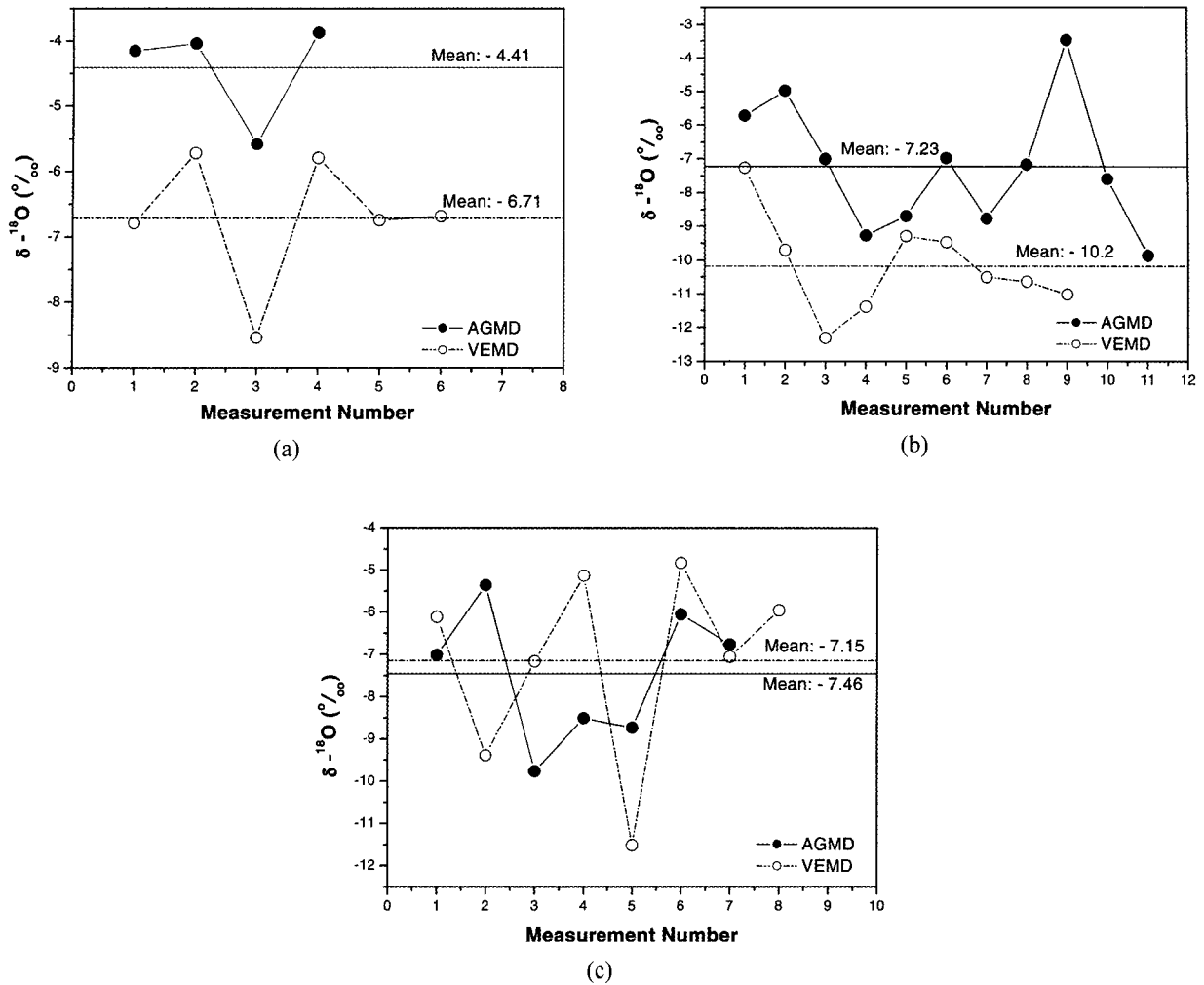


Fig. 6. Degree of oxygen isotope separation for hydrophobic PTFE membrane with air (AGMD) and without air (VEMD) in membrane pores at (a) 38°C, (b) 51°C, and (c) 61°C.

Table 2. Comparison of O¹⁸ Oxygen Isotope Separation Coefficients for AGMD, VEMD, and Distillation

Temperature (°C)	AGMD (α)	VEMD (α)	Distillation (α)
38	1.0044	1.0067	1.0081
51	1.0072	1.0102	1.0071
61	1.0075	1.0072	1.0064

여주고 있지만 VEMD는 온도의 증가에 따라 증가하지만 높은 온도(61°C)에서는 다시 감소하는 경향을 보여주고 있다. 특히, 61°C의 경우 산소동위원소 분리도가 AGMD와 VEMD에서 모두 같고 VEMD에서는 오히려 낮은 온도에서보다 감소하는데 이는 수증기의 λ 가 기공에 공기가 존재하지 않는 경우 0.7 μm 로 평균 기공의 지름보다는 크지만 사용된 막 기공의 구조가 이상적

인 실린더 형태가 아니며 tortuosity factor가 ~2임을 감안하면 AGMD 경우와 마찬가지로 입자간의 충돌이 많아졌고 molecular diffusion으로 투과현상을 이해하여야 함으로 사료된다.

4. 결론

본 연구는 소수성 PTFE 막의 수증기 투과특성과 수증기 입자의 질량에 따른 차별된 투과플럭스를 이용한 산소동위원소의 분리특성을 측정하였다. 막 투과셀을 흐르는 물의 온도(압력)가 증가함에 따라 수증기의 막 투과플럭스가 증가함을 관찰하였다. VEMD를 이용한 막의 deaeration이 산소동위원소의 분리도를 증가시키며 또한 pressure gradient의 증가로 인한 투과플럭스의

증가를 확인하여 분리막을 이용한 산소동위원소 분리 공정의 가능성을 확인하였다. 본 연구의 AGMD 실험에서 수증기 수거 funnel의 온도를 차압계($\sim 20^{\circ}\text{C}$) 유지하지 않고 투과실험을 수행했을 때 수증기 투과플럭스는 다른 연구결과와[4] 같거나 높은 값을 보여 주었지만 반대로 산소동위원소 분리계수는 감소함을 관찰하였다. 이는 산소동위원소 분리모듈 디자인에 매우 중요한 요인으로 좀 더 면밀한 동위원소의 membrane mass transfer와 membrane heat transfer 연구가 필요한 것으로 사료된다. 이러한 연구는 AGMD와 VEMD에서 물의 온도를 일정한 수준에서 유지하여야 하고 공기를 제거하기 위하여 진공펌프를 사용하여야 하는 등 공정의 에너지 소비와 관계하며, 막의 물질적 특성과 기공의 형태 및 크기에 따른 산소동위원소의 분리 특성을 통한 공정의 효율성 제고에 영향을 주며 결과적으로 전체 분리공정의 에너지 효율을 결정하는 매우 중요한 요인이기 때문이다.

감 사

본 연구는 과학기술부에서 시행하는 원자력 중장기 사업의 지원으로 수행되었고 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. W. Alexander van Hook, A. G. Chmielewski, G. Z. Trznadel, and N. Miljevic, "Method of enrichment of oxygen-18 in natural water," US Patent 5,057,225, Oct. 15 (1991).
2. A. G. Chmielewski, G. Z. Trznadel, N. Miljevic, and W. A. van Hook, " $d^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$ and H/D separation of liquid/vapor permeation of water through an hydrophobic membrane," *J. Membr. Sci.*, **60**, 319-329 (1991).
3. A. G. Chmielewski, G. Z. Trznadel, N. Miljevic, and W. A. van Hook, "Membrane distillation employed for separation of water isotopic compounds," *Sep. Sci. Technol.*, **30**(7-9), 1653-1667 (1995).
4. A. G. Chmielewski, G. Z. Trznadel, N. Miljevic, and W. A. van Hook, "Multistage process of deuterium and heavy oxygen enrichment by membrane distillation," *Sep. Sci. Technol.*, **32**(1-4), 527-539 (1997).
5. 염충균, "투과증발 막분리 공정에서 막하부의 공정 조건의 중요성," *멤브레인*, **8**(3), 109-116 (1998).
6. E. R. Th. Kerstel, G. Gagliardi, L. Gianfrani, H. A. J. Meijer, R. van Trigt, and R. Ramaker, "Determination of the $^2\text{H}/^1\text{H}$, $^{17}\text{O}/^{16}\text{O}$, and $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ isotope ratios in water by means of tunable diode laser spectroscopy at $1.39\ \mu\text{m}$," *Spectrochimica Acta Part A*, **58**, 2389-2396 (2002).
7. Kevin W. Lawson and Douglas R. Lloyd, "Review. Membrane Distillation," *J. Membr. Sci.*, **124**, 1-25 (1997).
8. R. W. Schofield, A. G. Fane, and C. J. D. Fell, "Heat and mass transfer in membrane distillation," *J. Membr. Sci.*, **33**, 299-313 (1987).
9. A. Selecki, "Separation of Natural Isotopes," PWN, Warsaw (1965).
10. M. Benedict, T. H. Pigford, and Hans W. Levi, "Nuclear Chemical Engineering," McGraw-Hill Book Company, New York (1981).
11. Robert A. Toth, "Extensive measurements of H_2^{16}O line frequencies and strengths: 5750 to 7965 cm^{-1} ," *App. Opt.*, **33**(21), 4851-4867 (1994).
12. R. W. Schofield, A. G. Fane, and C. J. D. Fell, "Gas and vapour transportation through microporous membranes. II. Membrane distillation," *J. Membr. Sci.*, **53**, 173-185 (1990).
13. I. Kirshenbaum, "Physical Properties and Analysis of Heavy Water," McGraw-Hill Book Company, New York (1951).