Journal of the Korean Ceramic Society
Vol. 25, No. 1, pp. 59～65, 1988.

상분리법에 의한 다공질 유리막의 제조

현상훈 · 최봉호
연세대학교 요업공학과
(1987년 12월 17일 접수)

Preparation of Porous Glass Membranes by the Phase-Separation Technique

Sang-Hoon Hyun and Bong-Ho Choi
Department of Ceramic Engineering, Yonsei University
(Received December 17, 1987)

요 약

효율적인 막분리 공정에 사용될 수 있는 다공질 유리막을 개발하기 위하여 붕규산소다 유리로부터 상분리법에 의한 다공질 유리와 유리질막의 제조과정에 있어서 분상 열처리 및 용출조건이 이들 유리의 특성에 미치는 영향이 규명되었다.

다공질 유리막의 제조에 적합한 모유리의 조성은 9.4 Na_2O-30.7 B_2O_3-59.2 SiO_2-0.7 Al_2O_3(wt %)이었으며 낮은 온도범위(550～570 ℃)에서 장시간(45시간 이상) 열처리한 후 3N-HCl + 60 % 에틸렌 글리콜로 90 ℃에서 25시간 이상 용출시켰을 때 균열이 가장 작았고 400 m^2/g 이상의 높은 비표면적과 14 Å 정도의 평균 기공을 갖는 유리질막을 제조할 수 있었다. 570 ℃에서 80시간 동안 열처리한 유리질 막의 탈염효율은 51.8 %였으며 투과속도는 270 cc / m^2 · hr 로서 역삼투 공정에 응용이 가능함을 알 수 있었다.

ABSTRACT

To develop porous glass membranes used for a effective membrane-separation process, porous glasses and glass membranes were prepared from the sodium borosilicate parent glass by the phase-separation technique and effects of heat-treatment and leaching conditions on their characteristics were investigated.

The crack-free glass membranes could be fabricated from the 9.4 Na_2O-30.7 B_2O_3-59.2 SiO_2-0.7 Al_2O_3 (wt %) parent glass by heat-treatment at the lower temperature (550-570°C) and for longer than 45 hrs for the phase separation, followed by leaching with 3N-HCl + 60% ethylene glycol solution at 90 °C over 25 hrs.

Porous glasses prepared in this work showed large specific surface areas (400 m^2/g) and narrow pore size distribution with the mean pore radius of 14 Å enough for the application as reverse osmosis membranes. The salt-rejection efficiency and product-flux of the glass membranes heat-treated at

570°C for 80 hrs were found to be 51.8 % and 270 cc/m^2. hr, respectively. This result suggests that the porous glass membranes fabricated in this study could be applied for the reverse osmosis process.

Ⅰ. 서 론

유리질막을 이용한 역삼투(reverse osmosis) 혹은 초여과(hyperfiltration) 공정은 종래의 유기질 반투막이 갖고 있는 문제점들을 해결할 수 있기 때문에 해수의 담수화나 공업 폐수처리 및 방사성 용액의 농축과 같은 분야에서 효율적인 액상분리 공정으로 널리 활용될 수 있는 가능성을 지니고 있다.[1,2] 1965년에 Kraus et al.[3] 이 다공질 유리가 반투막으로 사용될 수 있으며 높은 탈염효율을 갖고 있다는 보고 이후 다공질 유리막의 제조와 응용에 대한 연구에 많은 관심을 기울여 왔으며, 본 실험에서도 Hyun 등이[2] 유리질막의 제조를 위한 기초 연구로서 열처리 조건에 따른 분상 유리 및 탈염용 유리의 미세구조 변화를 연구한 결과 미세구조는 분상 열처리 시간보다 온도에 더욱 민감하며 용출조건이 상당한 영향을 줄 수 있다고 하였다.

유리질막의 제조와 탈염 특성에 대한 연구가 계속되고 있지만 아직까지도 막 제조를 위한 유리의 조성과 열처리 및 용출조건 등에 대한 최적조건이 제시된 바가 없다. 특히 상분리법에 의하여 유리질막을 제조할 때 가장 어려운 문제점인 용출시에 나타나는 용출응력에 의한 막의 균열이나 파괴를 최소화할 수 있는 열처리 및 용출조건 등에 대해서는 더욱더 많은 연구가 요망되고 있다.

따라서 본 연구에서는 역삼투 공정에 이용할 수 있는 유리질막을 제조하기 위하여 내부응력 발생에 의한 막의 균열이나 파괴를 최소화하기 위한 붕규산소다 유리의 조성과 열처리 및 용출조건을 제시함과 동시에 역삼투 실험을 통하여 본 실험에서 제조된 유리질막의 역삼투 공정에의 응용 가능성을 규명하고자 한다.

Ⅱ. 실 험

1. 유리질막의 제조

본 실험에 사용된 모 유리의 조성은 분상 억제제인 Al_2O_3를 첨가한[4,5] 9.4 Na_2O - 30.7 B_2O_3 - 59.2 SiO_2 - 0.7 Al_2O_3 (wt %) 그리고 분상과 용출속도를 촉진시키기 위하여 MoO_3 및 V_2O_5를 첨가한[6] 8.9 Na_2O - 24.8 B_2O_3 - 65.3 SiO_2 - 1.0 MoO_3 (wt %)와 7.9 Na_2O - 26.7 B_2O_3 - 60.7 SiO_2 - 4.7 V_2O_5 (wt %)등이 였다. 열처리 및 용출 예비실험 결과 MoO_3와 V_2O_5를 첨가한 유리에서는 용출시 유리관의 파괴가 급격히 일어났기 때문에 이들 조성은 제외하고, 단지 9.4 Na_2O - 30.7 B_2O_3 - 59.2 SiO_2 - 0.7 Al_2O_3 (wt %)조성의 유리만이 본 실험에 사용되었다.

모유리 및 다공질 유리의 제조, 분상 열처리, 분상 미세구조 관찰, 그리고 다공질 유리의 비표면적 및 기공분포 측정방법은 Hyun[2] 등의 논문에 이미 언급되어 있기 때문에 본 절에서는 유리질막의 성형과 용출방법에 대해서만 설명하고자 한다. 유리질막은 800 ℃로 유지된 수직로 내에서 용융 모유리로부터 인상법에 의하여 직경이 2.5 ㎜, 두께가 0.3 ㎜인 튜브형 유리관으로 성형하였다. 성형 유리관은 본 실험에서 측정한 분상 임계온도 이하의 온도 범위에서 다공질 유리 제조시 일반적인 분상 열처리 온도인[5] 550 ~ 590 ℃에서 10 ~ 65시간 동안 열처리시켰으며, 특히 역삼투 실험용 유리관의 열처리는 주위로부터의 오염을 최소화하기 위하여 pyrex 유리관 속에 넣어서 실시하였다.

유리질막의 제조시 용출응력에 의한 막의 균열 및 파괴를 방지하고 막의 미세구조 변화를 관찰하기 위하여 용출조건에 따른 용출율, 비표면적 및 기공분포를 측정하였다. 시료는 6 / 14 mesh (입경 1.41 ~ 3.36 ㎜) 정도의 일정한 크기의 입자를 사용했으며 시료량과 용액의 비율은 3 g / 100 ㎖로 하여 90 ℃로 유지된 항온조 속에서 용출시켰다. 다공질 유리막의 제조에 적합한 용출조건을 제시하기 위하여 증류수, 3 N-HCl, 에틸렌 및 3N-HCl + 60 % 에틸렌 글리콜(E. G.) 등과 같은 4가지 용출용액을 사용하여 2 ~ 65시간 동안 용출시켰다. 용출율은 용출 실험후의 시료를 상온에서 24시간 동안 증류수로 세척하여 130 ℃의 건조기에서 24시간 동안 건조시킨 후 무게감량으로 측정하였다. 열처리 조건에 따른 다공질 유리의 특성을 분석하기 위해서는 3 N-HCl + 60 % E. G. 용출용액으로 90 ℃에서 25시간 동안 용출시킨 후 전과 동일한 조건으로 세척-건조하였다.

유리질막은 성형한 유리관을 앞서 기술한 열처리 조건으로 분상시킨 다음 pyrex 시험관 속에 50 ㎖의 용출용액을 넣고 90 ℃로 유지된 항온조에서 특정시간 용출시켜 제조하였으며 육안으로 균열이나 파괴가 검출되지 않는 것을 최종 유리막으로 선정하여 메탄올로 충분히 세척한 후 진공 데시케이터 속에서 건조시켜 역삼투 실험용 반투막으로 사용하였다.

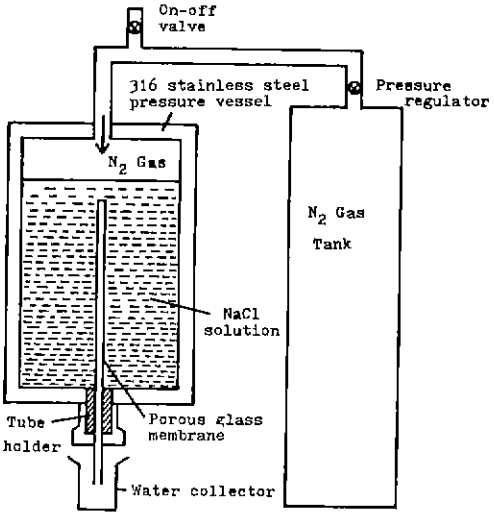

Fig. 1. Schematic digram of reverse osmosis experimental apparatus.

2. 역삼투 실험

역삼투 실험 장치는 그림 1에서 알 수 있듯이 단순한 고압용기 형태로서 316스테인레스 스틸로 만들었으며 용기의 전체 용적은 370 cc이다. 에폭시 수지를 이용하여 유리질 반투막을 압력용기에 부착시키고 막 주위에 대략 300 cc의 0.4 wt % NaCl 용액을 채웠다. 밀폐된 압력용기에 압축 질소가스를 이용하여 0.4 wt % NaCl 용액의 삼투압보다 높은 압력(대략 10기압)으로 일정시간 유지시켰을 때 막을 통하여 투과된 용액량(투과속도)과 용액 내에 존재하는 NaCl 농도로부터 다음 식에 의하여 탈염효율을 계산하였다.

$$\text{탈염 효율}(\%)=\frac{C_f-C_p}{C_f}\times 100 \quad \cdots\cdots\cdots\cdots (1)$$

식(1)에서 C_f는 실험 후 용기 내에 남아있는 용액의 NaCl 중량 백분률, 그리고 C_p는 투과용액 중의 NaCl 중량 백분률이며 용액 중의 NaCl 농도는 전기 전도도 측정법에 의하여 계산하였다.[4]

Ⅲ. 결과 및 고찰

1. 분상 열처리 효과

9.4 Na_2O - 30.7 B_2O_3 -59.2 SiO_2 - 0.7 Al_2O_3(wt %) 조성의 모유리를 유백도 관찰법(opalescence technique)으로 분상 임계온도를 측정한 결과 715 ℃였는데, 이는 Haller[7] 등이 Al_2O_3를 첨가하지 않은 기본유리에 대하여 측정한 온도(735 ℃) 보다 약 20 ℃가 낮은 온도로서 분상 억제제인 Al_2O_3가 모유리의 분상을 억제하고 있음을 알 수 있다. 그림 2는 열처리 조건에 따른 분상구조 변화의 일례로서 570 ℃에서 10시간과 65시간 동안 열처리했을 때의 구조변화를 보여주고 있는데 분상초기에 핵이 형성된 다음 열처리 시간이 길어짐에 따라 핵성장을 통하여 핵들이 상호연결된 SiO_2 골격구조를 이루고 있음을 알 수 있다.

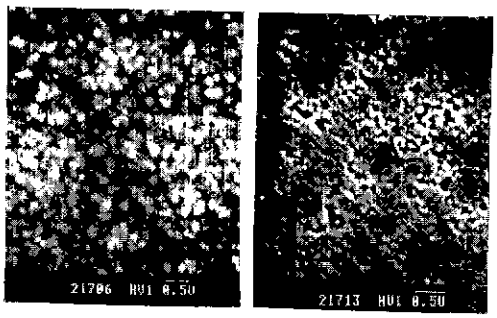

Fig. 2. Scanning electron micrograph of phase-separated glasses heat-treated at 570 ℃ for (a) 10 hrs and (b) 65 hrs.

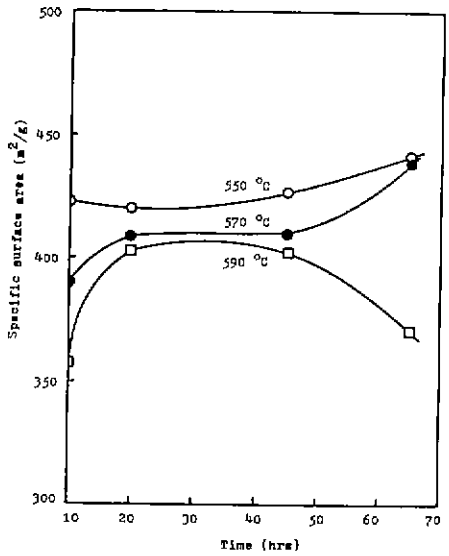

Fig. 3. Dependence of the BET surface area on the heat-treatment conditions.

그림 3은 550～590 ℃ 온도 범위에서 열처리 시간에 따른 다공질 유리의 비표면적 변화를 나타내고 있는데 용출용액으로서는 Ⅲ-2절에 언급한 용출실험 결과로부터 다공질 유리막의 제조를 위한 최적 조건으로 알려진 3N-HCl + 60 % E.G. 용액을 사용하여 25시간 동안 용출시켰다. 그림에서 알 수 있는 바와같이 전체적으로

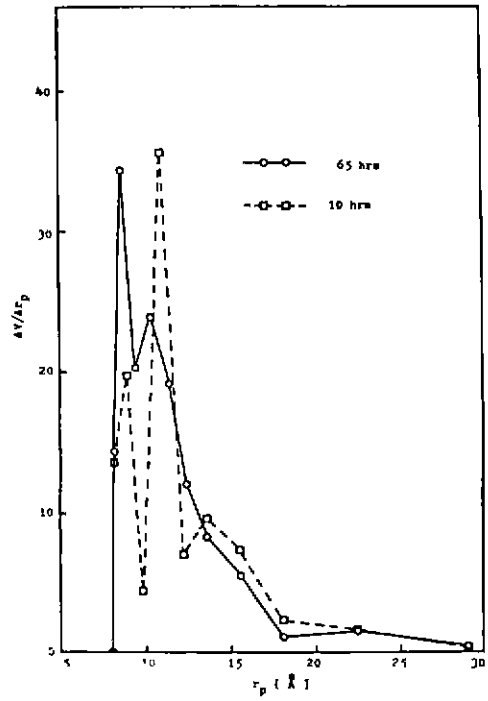

Fig. 4. Pore radius distributions in porous glasses heat-treated at 570℃.

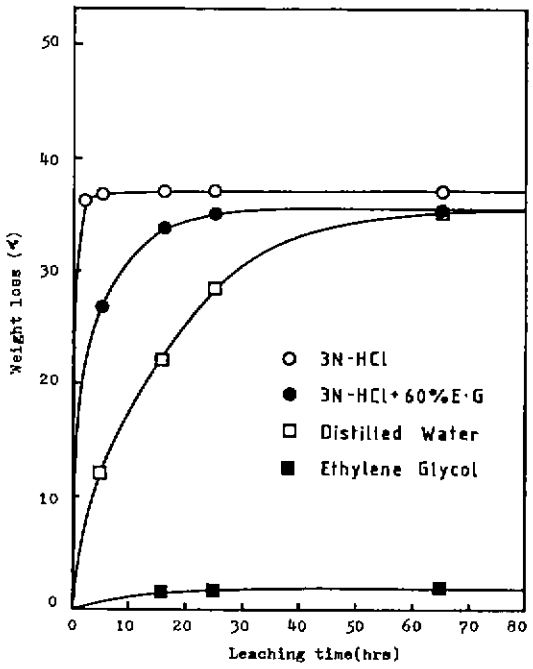

Fig. 5. Variation of weigh loss with the types of leachants for glasses heat-treated at 550℃.

분상초기에 분상에 의한 급격한 비표면적의 증가를 보여주고 있으며 열처리 온도가 낮을수록 비표면적은 증가하는데 이는 낮은 온도에서 분상구조가 미발달되어 미세기공이 많이 존재하는데 반하여 온도가 높아질수록 기공이 성장하는데 기인된다고 볼 수 있다. 또한 550℃와 570℃와 같은 낮은 온도에서는 열처리 시간에 따라 비표면적이 증가하고 높은 온도(590℃)에서는 감소하는 경향을 보여주고 있다. 그림 4는 570℃에서 열처리한 다공질 유리에 대한 질소 흡착등온선으로부터 구한 기공분포를 보여주고 있는데 10시간 동안 열처리한 것에 비하여 65시간 열처리했을 때가 보다 작은(10 Å)이 많이 존재함을 알 수 있다. 따라서 낮은 온도에서 장시간 열처리 했을 때에는 초기보다 상호연결된 미세기공 구조가 발달됨(그림 2)과 동시에 평균기공의 크기가 작아지기 때문에 비표면적은 증가하는 반면에 높은 온도에서는 열처리 온도 영향에서와 마찬가지로 시간에 따라 기공이 성장하여 비표면적은 감소하게 된다.

Hyun[2] 등의 보고에 의하면 열처리 온도가 높아짐에 따라 기공이 성장하여 비표면적이 감소하다가 어느 정도 높은 온도에서는 용출시 기공내에 콜로이드 실리카가 침적되어 다시 비표면적이 증가하는 경향을 갖는다고 하였으나 본 실험의 경우는 유리의 조성이 다를 뿐만 아니라 급격한 분상작용을 억제시키기 위하여 분상억제제인 Al_2O_3를 첨가함과 동시에 낮은 온도에서 열처리시켰기 때문에 그러한 현상은 관찰할 수 없었다. 반면에 본 실험에서 550℃나 570℃에서 45시간 이상 열처리하여 제조한 다공질 유리의 비표면적은 Hyun[2] 등이 문제점으로 지적한 낮은 비표면적(120 m^2/g)보다 훨씬 높은 400 m^2/g 이상을 얻을 수 있었으며 또한 평균기공 크기도 13～14 Å 정도로서 유리질막의 제조에 매우 적합한 조건임을 알 수 있었다.

2. 용출조건의 영향

용출액의 종류와 용출시간에 따른 다공질 유리의 용출율과 비표면적의 변화에 대한 결과가 각각 그림 5와 6에 주어져 있다. 다공질 유리는 전항에서 언급한 유리질막의 제조에 적합한 분상 열처리 조건으로서 550℃에서 65시간 열처리하였으며 90℃에서 일정 시간 용출시켜 제조하였다. 그림 5에서 알 수 있는 바와 같이 3N-HCl, 3N-HCl + 60 % E. G.과 증류수를 사용하였을 때에는 용출속도의 차이는 있으나 장시간 용출시킴으로서 대략 38 % 정도의 용출율에 해당되는 평형점에 도달됨을 알 수 있다. 모유리의 조성에서부터

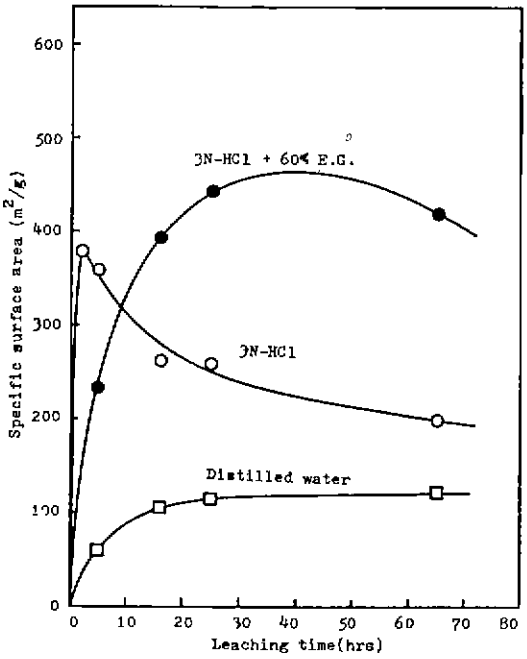

Fig. 6. Dependence of the BET surface area on the types of leachants for glasses heat-treated at 550℃.

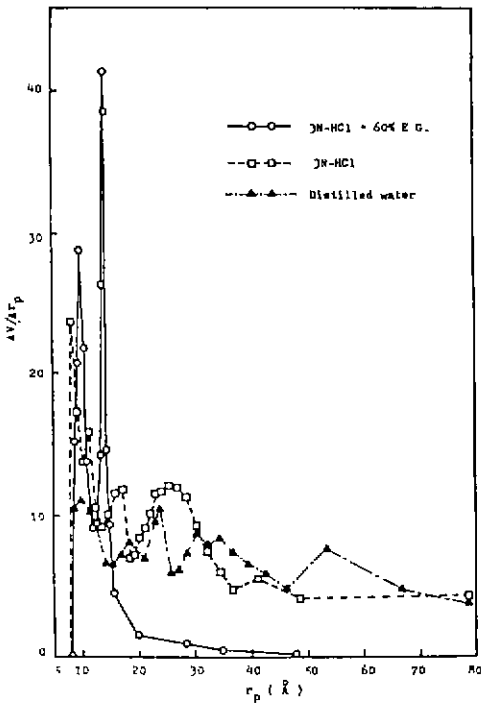

Fig. 7. Pore radius distribution in porous glasses heat-treated at 550℃ for 65 hrs and then leached with various leachants.

구한 Na_2O와 B_2O_3의 용해성 성분의 함량 40 wt %와 비교할 때 표면에서의 SiO_2의 용해량을 무시하더라도 대략 2% 정도가 용출되지 않고 있다고 예측할 수 있다. 용해성 성분의 용해도는 순수한 E. G.을 제외한 용액에서는 거의 비슷한 반면에 용해속도는 3 N-HCl에서 가장 높고 3시간 이내에 평형에 도달하고 있다. 순수한 E. G.은 용출량이 매우 적기 때문에 용출액으로 적합하지 않지만 E. G.을 3N-HCl에 일정량 첨가함으로써 최종 용출량에는 별다른 영향을 미치지 않지만 용출속도를 조절할 수 있었다.

용출액의 종류에 따른 다공질 유리의 용출시간에 대한 비표면적의 변화 경향은 상당한 차이를 나타내고 있다(그림 6). 3N-HCl을 사용했을 때에는 그림 5에서 알 수 있는 바와 같이 초기에 모든 용해성분이 용출되기 때문에 비표면적도 급격히 증가하지만 용출시간이 길어짐에 따라 용출량은 변화가 없는 반면에 비표면적은 상당히 감소하고 있다. 이는 급격한 용출에 의한 기공의 파괴 및 용출시 큰 기공내에 침적된 수화 $Si(OH)_2$ 콜로이드 입자가 시간이 경과함에 따라 다음과 같은 중합반응에 의하여 실리카의 골격구조가 재구성되기 때문이라고 설명할 수 있다.[8,9]

$$\equiv Si-OH + HO-Si \equiv \rightarrow \equiv Si-O-Si \equiv + H_2O \quad \cdots\cdots (2)$$

식(2)와 같은 중합반응은 산의 농도가 증가할수록 반응속도가 크기 때문에 3N-HCl인 경우가 60%의 E. G.을 첨가하였을 때보다 최대 비표면적이 작을 뿐만 아니라 훨씬 일찍 시간에 따른 감소현상을 나타내게 된다. 반면에 염산에 60%의 E. G.을 첨가했을 때에는 알코올 성분이 수화를 억제할 뿐만아니라 산농도가 감소되기 때문에 용출속도가 작아서 최대 비표면적에 도달하는 시간이 오래걸리고 또한 감소경향도 둔화됨을 볼 수 있다. 증류수의 경우는 그림 5에서 알 수 있는 바와 같이 장시간 용출시켰을 때에는 다른 용액의 경우와 비슷한 용출율을 보여주고 있으나 비표면적은 Hyun 등의[2] 결과와 비슷한 120 m^2/g 정도의 매우 낮은 값을 갖고 있다. 이는 증류수로 장시간 용출시켰을 때 용출액의 pH가 상승하여 유리표면의 실리카 구조가 용해되어 기공이 파괴되는데 기인된다고 할 수있다. 이상과 같은 용출 과정에서 용출액의 종류에 따른 기공변화를 관찰하기 위하여 기공분석을 실시하였다. (그림 7).

그림 7은 90℃에서 25시간 용출시켰을 때 용출액의 종류에 따른 다공질 유리내의 기공분포를 보여주고 있다. 3N-HCl과 증류수를 사용하였을 때에는 상당

히 넓은 범위의 기공분포를 갖고 있는 반면에 3N-HCl + 60 % E. G.의 경우는 평균 기공반경이 14 Å 정도로서 훨씬 좁은 범위의 기공분포를 갖고 있음을 알 수 있다. 이는 염산과 증류수를 사용하였을 때 급격한 용출 중합반응에 의한 실리카 골격구조의 재구성과 유리의 용해반응에 의한 기공의 구조변화에 따른 결과로써 위에서 설명한 비표면적 결과와 잘 일치하고 있으며 또한 그림 4와 비교해 볼때 다공질 유리의 미세구조는 분상 열처리 온도나 시간보다도 용출조건에 매우 민감하게 변화되고 있다. 또한 그림 6에서 알 수 있는 바와 같이 용출시간을 50시간 정도까지 길게 하더라도 비표면적에 별다른 영향을 미치지 않기 때문에 기공분포도 25℃ 때와 큰 차이가 없을 것으로 예측할 수 있다.

이상의 결과로부터 염산에 E. G.을 첨가함으로써 용출속도를 조절함과 동시에 중합 및 알카리 용액에 의한 유리의 용해 반응을 억제시켜줄 수 있기 때문에 증류수나 염산을 사용할 때보다 용출에 의한 막의 균열 발생을 방지하는데 좋은 효과를 기대할 수 있다. 또한 3N-HCl + 60 % E. G.를 사용하여 제조한 다공질 유리는 일반적으로 역삼투 공정에 사용되고 있는 수십 Å 정도의 넓은 분포를 갖는 유기질 막에 비해 기공크기(대략 14 Å)가 작을 뿐만 아니라 좁은 범위의 분포를 갖고 있기 때문에 효율적인 탈염용 막의 제조에 이용될 수 있는 가능성을 보여주고 있다.

3. 막의 균열방지

유리질막의 제조시 내부응력 발생에 의한 막의 균열 및 파괴를 방지하기 위하여 본 연구에서 선정한 최적 분상 열처리 조건하에서 처리된 분상 유리관을 용출조건에 따라 균열발생 유무를 관찰하였다. 550℃와 570℃로 열처리하여 3N-HCl + 60 % E. G. 용액으로 25시간 동안 용출시켰을 때 열처리 시간을 길게할수록 막에 발생되는 균열은 감소하였으며 45시간 이상 열처리하였을 때에는 균열이 거의 발생하지 않음을 알 수 있었다. 반면에 590℃에서 열처리하였을 때에는 65시간 까지 열처리하여도 균열이 계속해서 발생하였다. 이와 같은 결과는 낮은 온도에서 장시간 열처리했을 때 부분적으로 용출된 다공질 층에 매우 큰 압축응력이 발생한다는 Hood와 Nordberg의[10] 보고와 용출시에 주로 인장응력이 발생한다는 Drexhage et al. 등의[11] 응력발생 메카니즘으로부터 장시간 열처리에 의한 압축응력과 용출 인장응력이 서로 상쇄되면서 유리질 막의 균열발생을 억제하는 효과로 설명될 수 있다.

550℃에서 65시간 열처리한 분상유리를 증류수, 3N-HCl, 에틸렌 글리콜, 3N-HCl + 60 % E. G.등의 용출액으로 95℃에서 25시간 동안 용출시켰을 때 증류수나 3N-HCl은 유리질 막 표면에 많은 균열을 발생시켰지만 3N-HCl + 60 % E. G.은 용출율이 클 뿐만 아니라 균열도 거의 발생시키지 않았다. 염산이나 증류수를 사용하였을 때에는 유리-유리 계면으로 존재하던 분상유리가 용액-유리의 계면으로 바뀌면서 다공질 층의 표면 에너지가 증가하게 되고 따라서 표면 에너지를 감소시키기 위하여 다공질 층이 수축하여 균열이 발생하게 된다. 그러나 3N-HCl + 60 % E. G.은 3N-HCl이나 증류수보다 점도가 높고 비중이 크기 때문에 용출에 따른 다공질 층의 표면 에너지 증가를 감소시켜줄 수 있을뿐만 아니라 에틸렌 글리콜을 첨가함에 따라 H_3O^+ 이온 농도가 낮아져 이온 교환에 의한 인장응력이 감소되기 때문에 균열발생이 감소한다고 볼 수 있다. 또한 Hood와 Nordberg는 낮은 산농도(약 1 N)를 갖는 용액의 비등점 부근의 높은 온도에서 분상유리를 용출시킴으로써 내부응력 발생이 최소화될 수 있다고 하였는데 이는 본 연구에서 3N-HCl에 60 %의 에틸렌 글리콜을 혼합하여 산농도를 낮게함과 동시에 90℃의 높은 온도에서 용출시킴으로써 내부응력 발생을 최소화할 수 있다는 점과 일치하고 있다. 그리고 용출된 다공질 유리막의 세척-건조 과정에서 수화에 의한 응력발생을 억제하기 위하여 메탄올로 세척함으로써 좋은 효과를 얻을 수 있었다.

이상과 같은 결과로부터 내부응력에 의한 유리질 막의 균열 및 파괴를 최소화하고 높은 비표면적을 얻기 위해서는 낮은 온도에서 장시간 열처리하여 분상시킨 유리를 3N-HCl + 60 % E.G. 로 90℃에서 25~50시간 동안 용출시킨 후 메탄올로 세척하는 것이 최적의 제조조건임을 알 수 있었다.

4. 유리질막의 탈염효율

인상법으로 성형한 유리관을 570℃에서 80시간 열처리한 다음 3N-HCl + 60 % E. G. 용액으로 90℃에서 50시간 용출시켜 제조한 다공질 유리막을 10기압으로 역삼투시켰을 때 51.8 %의 탈염효율과 270cc/m^2 • hr의 투과속도를 얻을 수 있었다. 본 실험의 탈염효율은 문헌상에 보고된 효율에 비하여 훨씬 낮았지만 투과속도는 Elmer의 120~210 cc/m^2 • hr 보다[5] 2배 이상의 좋은 결과를 보여주었다. 본 실험에서 NaCl 농도가 3.5 wt %인 해수에 비하여 훨씬 낮은 0.4 wt % NaCl 용액을 사용한 것은 장치상의 문제로 고압에서 사용할 수 없었기 때문에 삼투압을 낮추기 위해서였다. 보다 높은 NaCl 농도의 용액을 사용하면 물질이동에 대한 구동력이 커지기 때문에 당연히 탈염효율은 높아질 것으로 예측된다. 반면에 550℃에서 65

시간 열처리한 후 3N-HCl+60 % E. G.로 50시간 동안 용출시켜 제조한 다공질 유리막을 사용하였을 때에도 역삼투는 일어났지만 투과량이 너무 작기 때문에 측정할 수 없었다.

효율적인 유리질막의 제조와 막분리 특성을 보다 정확하게 규명하기 위해서는 본 실험의 결과를 기초로 하여 막의 제조조건에 따른 분리막의 특성변화에 대한 연구가 요망되며 또한 보다 정확한 탈염효율과 투과속도를 측정하기 위해서는 실제 담수공정에서와 같이 3.5 wt % NaCl 용액을 사용할 수 있도록 본 실험상의 역삼투 장치를 개선하여 조업압력을 높여주고 여러개의 막을 동시에 사용하여 투과면적을 증가시켜 줘야만 할 것이다.

Ⅵ. 결 론

상분리법에 의하여 붕규산 소다 유리로부터 다공질 유리막을 제조하는 과정에서 발생하는 내부응력에 의한 유리질 막의 균열 및 파괴를 방지하기 위하여 Al_2O_3, MoO_3, V_2O_5 등과 같은 첨가제를 첨가한 결과 상분리 억제제인 Al_2O_3를 첨가했을 때 가장 효과가 좋았으며 다공질 유리막의 제조에 적합한 조성은 9.4 Na_2O - 30.7 B_2O_3 - 59.2 SiO_2 - 0.7 Al_2O_3 (wt %)였다.

모유리의 분상 임계온도(715 ℃) 이하의 낮은 온도(550 ~ 570 ℃ 범위)에서 장시간(45시간 이상) 열처리한 후 3N-HCl + 60 % ethylene glycol 용액으로 용출(25 ~ 50시간) 시켰을 때에 유리질막의 제조에 적합한 410 ~ 440 m^2/g의 높은 비표면적과 좁은 범위의 기공분포(13 ~ 14 Å 평균 기공반경)를 갖는 다공질 유리를 얻을 수 있었다. 또한 3N-HCl 이나 증류수와는 달리 3N-HCl + 60 % ethylene glycol 을 용출용액으로 사용하였을 때 균열이 발생되지 않는 튜브형 유리질 막의 제조가 가능하였다. 570 ℃에서 80시간 동안 열처리한 다공질 유리막의 탈염효율은 51.8 % 였으며 투과속도는 270 cc / m^2 · hr 인 반면에 550 ℃에서 65시간 열처리한 다공질 유리막은 투과속도가 너무 작기 때문에 측정할 수 없었다.

REFERENCES

1. A. Makishima, J.D. Mackenzie, "Desalination Using Porous Glass Tube Coated with Thin Cellulose Acetate," *Yogyo-Kyokai-Shi*, **83**(10), 43 (1975).
2. S.H. Hyun and G.T. Kim, "Preparation of Microporous Glasses by the Phase-Separation Technique and Their Salt-Rejection Characteristics," *J. Korean Ceram. Soc.*, **23**(5), 93(1986).
3. K.A. Kraus, A.E. Marcinkowsky, J.S. Johnson, and A.J. Shor, "Salt Rejection by a Porous Glass," Science, 151 (3707), 194 (1966).
4. P W. McMillan and C.E. Matthews, "Microporous Glass for Reverse Osmoisis," *J. Mater. Sci.*, **11**(7), 1187(1976).
5. T.H. Elmer, "Evaluation of Porous Glass as Desalination Membrane," *Ceramic Bulletin*, **57**(11), 1051(1978).
6. A. Makishima, J.D. Mackenzie, and J.J. Hammel, "The Leaching of Phase Separated Sodium Borosilicate Glasses," *J. Non-Crystalinne Solids*, **31**, 377 (1979).
7. W. Haller, D.H. Blackburn, F.E. Wagstaff, and R.J. Charles, "Metastable Immiscibility Surface in the System Na_2O-B_2O_3-SiO_2," *J. Am. Ceram. Soc.*, **53**(1), 34(1970).
8. T H. Elmer, "Role of Acid Concentration in Leaching of Cordierite and Alkali Borosilicate Glass," *J. Am. Ceram. Soc.*, **68**(10). C-273 (1985).
9. T.H. Elmer, "Leaching of E-Glass," *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**(12). 778 (1984).
10. H.P. Hood and M.E. Nordberg, "Borosilicate Glass," U.S. Patent 2,221,709, Nov. 12(1940).
11. M.G. Drexhage and P.K. Gupta, "Stresses Arising During the Leaching of a Two-Phase Glass," *J. Am. Ceram. Soc.*, **63**, 190 (1980).