

상분리법에 의한 다공질유리의 제조 및 탈염특성

현상훈 · 김계태
연세대학교 요업공학과
(1986년 10월 2일 접수)

Preparation of Microporous Glasses by the Phase-Separation Technique and Their Salt-Rejection Characteristics

Sang-Hoon Hyun and Gye-Tai Kim

Department of Ceramic Engineering, Yonsei University

(Received October 2, 1986)

ABSTRACT

Microporous glasses were prepared from the $50 \text{ SiO}_2\text{-}44 \text{ B}_2\text{O}_3\text{-}6 \text{ Na}_2\text{O}$ (wt %) parent glass by the phase separation technique and were characterized by SEM, BET, and Gas Adsorption methods to investigate the possibility of their use as salt-rejection membranes for reverse osmosis.

The conditions of the phase separation for the possible glass membranes were optimized for the given parent glass. The temperature and duration of heat-treatment were desired to be lower (853 K) and shorter (1/2 ~ 1 hr), respectively. The specific surface areas of porous glasses prepared in this study were about $80 \sim 120 \text{ m}^2/\text{g}$ and their pore size distribution had a unimodal shape (peak pore radius less than 15 \AA). It was suggested that the porous glass obtained in this work could be effective for salt-rejection in point of pore size distributions but the way to increase its surface area for the high flux must be studied.

I. 서론

알카리 붕규산계 유리로부터 상분리 방법에 의하여 제조된 다공질 유리(microporous glass)는¹⁾ 제조 조건에 따라 기공의 크기, 기공의 분포 및 미세구조를 조절할 수 있다는 장점을 갖고 있음과 동시에 높은 기계적, 열적 및 화학적 안정성을 갖고 있기 때문에 여러 공업분야의 분리공정에 상당한 이용 가능성을 지니고 있다. 특히 역삼투(reverse osmosis) 혹은 초여과(hyperfiltration) 공정을 이용한 해수의 담수화, 공업폐수 처리, 또는 반도체 및 의약학 공업에서의 초순수물의 제조에 대한 막 분리법이 보다 효율적이고 경제적인 것

으로 평가되어지고 있다.^{2,3)} 이들 분야에 대한 기술적인 응용은 반투막 재료의 특성에 따라 결정되어질 수 있는데, 증태의 셀룰로오스 아세테이트와 같은 유기질 반투막이 여러 분리공정에서 성공적으로 사용되어져 왔으나^{2,3)} 역삼투 공정에 사용하는 데는 여러가지 문제점들이 있다.^{4,5)} 즉 높은 온도와 유기용매에 대한 저항성이 낮을 뿐만 아니라 높은 조압압력에 의한 반투막의 치밀화 현상에 따른 투과속도(flux) 즉 생산량의 저하는 물론 유기질의 가수분해 및 미생물의 침입에 의한 막 내부기공의 파괴로 인한 탈염효과의 감소등을 들 수 있다. 1965년에 Kraus et al.⁶⁾이 다공질 유리가 반투막으로서 사용될 수 있으며 높은 탈염효과를 갖고

있다는 보고이래 이의 응용에 관한 연구가 많은 관심을 끌어 왔다. 더우기 유리질 반투막을 사용함으로써 유기질 재료가 갖는 단점들을 쉽게 해결할 수 있는 가능성을 지니고 있지만 아직 유리질 반투막에 대한 연구는 극히 제한된 유리의 성분과 조성에 국한된 초기 단계로서^{5,7,9)} 반투막의 제조 및 미세구조의 특성규명, 막분리효율의 향상과 조업시간에 대한 막의 안정성등의 문제가 해결되지 않는 실정이다.

따라서 본 연구에서는 탈염용 유리질 막을 제조하기 위한 기초연구로서 상분리법에 의하여 붕규산 소다 유리로부터 다공질 유리를 제조함과 동시에 제조조건 중 분상열처리 온도와 시간에 따른 분상유리구조 및 다공질 유리의 비표면적과 기공분포 등의 변화와 이에 따른 유리질 막의 탈염분리막으로서의 이용가능성 등을 규명하고자 한다.

II. 실험장치 및 방법

II - 1. 분상유리의 제조

모 유리의 원료로서는 시약용 무수규사, 붕산 및 탄산소오다를 전조기에서 140°C로 12시간 전조시킨 후 사용하였으며, 조성은 일차적으로 상호연결된 분상이 용이하게 일어날 수 있을 뿐만 아니라 용융점이 낮아 실제 유리질 반투막을 제조하기에 용이할 것으로 예측되는 50SiO₂-44B₂O₃-6Na₂O (wt %)로 하였다. 균일하게 혼합된 원료조합물을 백금도가나 속에 1423 K 온도로 1~2시간 동안 용융시킨 다음 스테레스 강판 위에 부어 유리화시켰다. 유리의 균질도를 높이기 위하여 1차 제조된 유리를 미분쇄한 다음 같은 온도에서 1시간 동안 재용융시켜 흑연플드에 부어 원판형의 유리시편을 만든 후 상분리 실험에 사용하였다.

분상온도를 측정하기 위하여 여러개의 동일한 유리시편을 온도구배 관상로 내에 위치시킨 다음 일정시간 동안(30 min~20 hrs) 특정온도에서 ±5 K의 차를 주었을때 분상유리의 유백색이 존재할 수 있는 최고온도를 분상온도(일계온도)로 하였다. 분상유리를 제조하기 위해서는 모 유리를 분상온도 이하의 온도 범위에서 일정시간 열처리를 하였으며, 분상처리 조건에 따른 분상유리의 구조 및 다공질 유리의 미세구조 변화를 관찰하기 위하여 열처리 온도와 시간을 각각 853~973 K 및 1/2~24시간까지 변화시켰다. 분상유리의 구조변화는 1% 불산으로 etching시킨 후 SEM 사진으로 비교분석하였다.

II - 2. 다공질 유리의 제조

분상유리에서 용해성 알카리-붕산염 미세상을 용출시킴으로써 다공질 유리를 얻을 수 있는데, 용출속도

를 증가시키기 위하여 분상유리를 일정한 크기로 분쇄한 후 0.3N HNO₃ 용액을 사용하여 항온조내의 교반기 내에서 용출실험을 실시하였다. BET 장치에 의한 비표면적 측정용 시료는 40mesh 통과분을 사용하였으며, 질소흡착장치에 의한 기공분포를 측정하기 위해서는 실험장치상의 요구조건으로서 10/40mesh 정도의 큰 입자들을 사용하였다. 용출실험은 대략 유리 1g 당 100 ml 질산용액을 사용하여 298 K에서 4시간과 308 K에서 24시간의 2가지 용출조건에서만 실시하였으며 용출 후 충분히 증류수로 세척한 다음 건조시켜 다공질 유리 시료로 사용하였다.

II - 3. 비표면적 및 기공분포 측정

비표면적은 주로 BET장치(Micrometrics Model 2200)에 의하여 구하였으며, 기공분포는 본 실험에서 제작된 그림 1과 같은 질소흡착장치를 사용하여 측정되었다.

그림 1의 흡착장치는 전체가 pyrex유리질로 되어 있으며 밸브는 teflon screw를 이용한 globe 밸브형으로

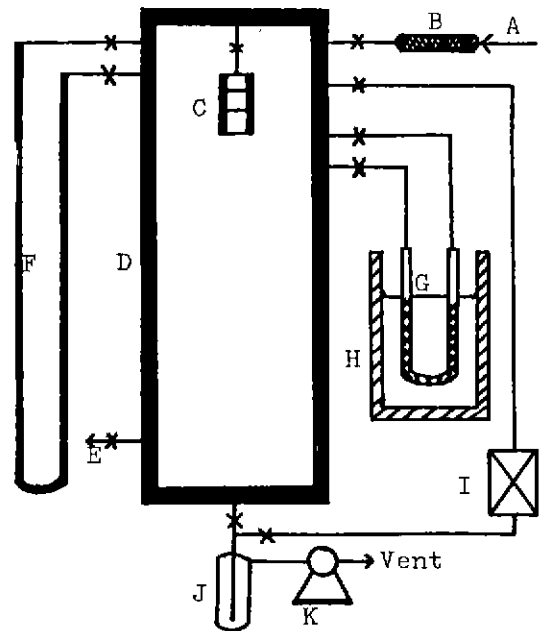


Fig. 1. Schematic of the nitrogen adsorption apparatus.

A. Nitrogen gas inlet; B. Silica gel fixed bed; C. System volume controller; D. Gas storage (recycle loop); E. Gas vent or gas sampling line; F. Manometer; G. Adsorbent sample holder; H. Liquid nitrogen bath; I. McLeod vacuum gauge; J. Vacuum oil trap; K. vacuum pump.

서 대기압 정도 이하에서만 사용할 수 있도록 되어 있다. 체적조절기(volume controller)는 시스템의 내부체적을 정확하게 계산하는데 사용될 뿐만 아니라 순환루프내의 체적을 변화시켜줌으로서 내부압력을 조절할 수 있도록 하였다. 이와같은 방법으로 측정된 순환루프내의 체적은 446.8 cc, 흡착결럼을 포함한 시스템의 최대 내부체적은 771 cc 이었으며 체적조절 범위는 291cc 정도였다. 온도-압력-체적 측정법에 의한 흡착량 측정에 있어서 가장 중요한 점은 전 시스템이 leak가 없어야 하는데 본 실험장치에서는 leak는 검출할 수 없을 정도였으며 본 실험에서 요구되는 진공도 10^{-3} mm Hg정도를 쉽게 얻을 수 있었다.

질소가스 흡착량 측정에 앞서 시료 유리를 건조기 내에서 423 K의 온도로 12시간 동안 충분히 건조시킨 후

불순물의 흡착을 보다 완전하게 제거하기 위하여 다시 흡착장치 내에서 10^{-3} mm Hg의 진공과 523K 온도에서 5시간 정도 활성화시킨 후 액체질소병을 흡착결럼에 부착시켜 측정실험에 임하였다. 우선 전 시스템 내부를 진공으로 하고 질소가스를 순환루프내에 투입시킨 후 루프내의 압력을 측정함으로써 초기에 투입된 질소가스의 양을 구할 수 있다. 다음에 흡착결럼쪽 밸브를 열어 칼럼내부로 가스를 흘려보낸 후 흡착평형이 이루어졌을때 흡착평형압력을 측정함으로써 알고있는 시스템의 체적으로부터 기체상에 남아있는 최종몰수를 구할 수 있는데, 이때 초기에 투입한 가스의 몰수와 최종몰수의 차에 의하여 질소흡착량을 구하였다.

이렇게 하여 얻어진 질소 흡착등온선으로부터 Kelvin 식에 따른 흡착액체질소의 체적(V_l)과 흡착층의

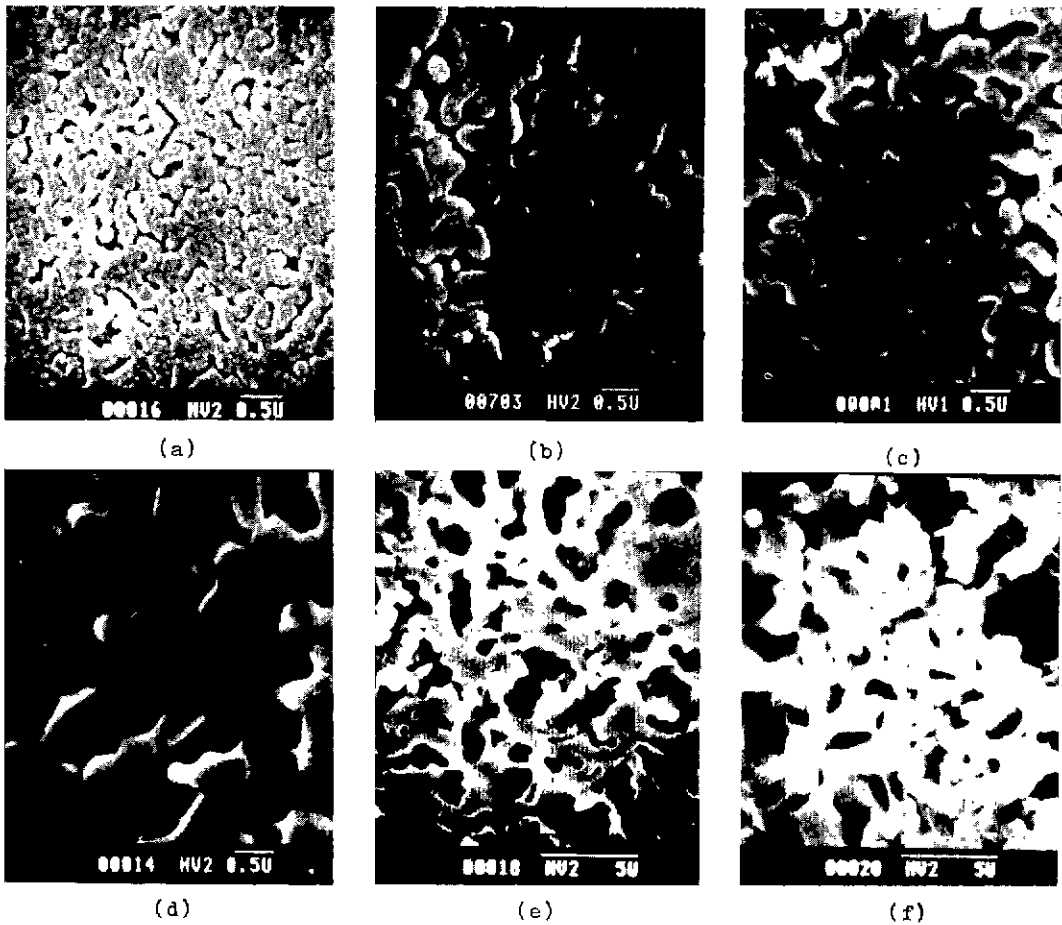


Fig. 2. Scanning electron micrographs of phase-separated glass heat-treated (a) at 853 K, (b) at 873 K, (c) at 893 K, (d) at 913 K, (e) 933 K, and (f) at 953 K for 4 hrs.

두께 (t)의 관계를 이용한 기공분석 방법^{10, 11}에 따라서 다공질 유리내의 기공의 크기 및 분포를 계산하였다.

III. 결과 및 고찰

III - 1. 분상유리의 구조

50 SiO₂ - 44 B₂O₃ - 6Na₂O 조성(wt %)을 갖는 유리

의 상분리 온도(임계온도)를 측정한 결과 990 K로서 Haller 등¹²이 측정한 온도(998 K)와 비교할 때 실험 오차 범위내에서 일치하고 있음을 알 수 있었다. 유리 제조시 휘발성분의 증발에 의한 최종 유리의 조성변화를 규명하기 위하여 전체 무게감량 및 화학분석을 시도하였으나 휘발량이 작고 분석자체의 실험오차때문에 이의 보정에 대한 신뢰도가 낮아 본 실험에서는 오히

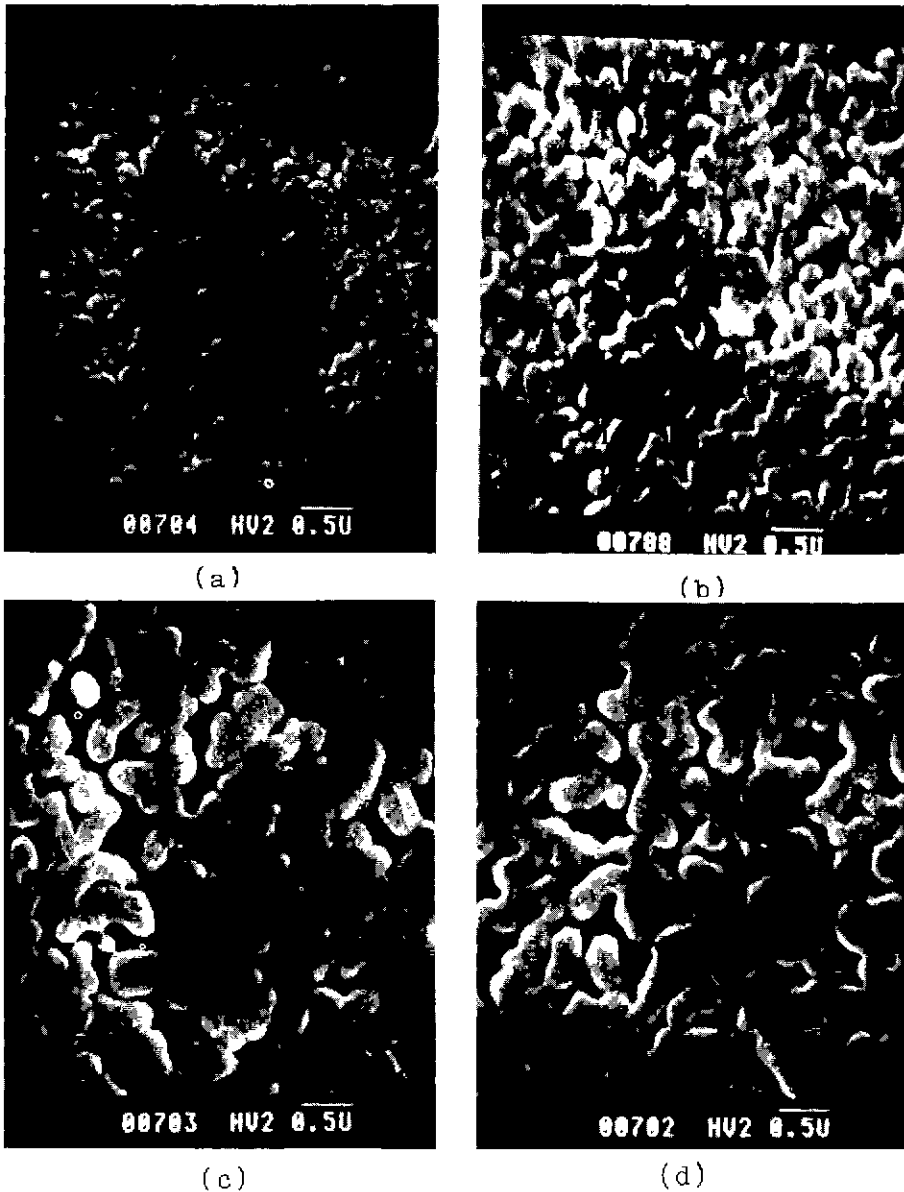


Fig. 3. Scanning electron micrographs of phase-separated glass heat-treated at 873 K for (a) 1hr, (b) 2 hrs, (c) 4 hrs, and (d) 10 hrs.

러 초기 조합의 조성과 최종유리의 조성이 거의 일치하는 것으로 취급하였는데 이러한 처리방법은 문헌상에서도^{12, 13)} 자주 언급되어지고 있다. 특히 본 실험에서는 유리의 절대적인 조성보다도 특정조성하에서 다공질 유리의 제조조건에 따른 상대적인 미세구조 변화를 관찰하고자 하기 때문에 휘발성분에 의한 조성변화가 중요시되지 않은 반면에 유리의 조성이 유리질 막의 특성에 미치는 영향을 연구하고자 할 때는 이 문제가 선결되어야만 한다.

제조된 유리를 상분리 임계온도 이하의 온도범위(853 ~ 953 K) 내에서 일정시간 동안 열처리시켰을 때 일어나는 분상형태는 그림 2와 3에 주어진 것과 같다. 이들 그림에서 알 수 있는 바와 같이 검은 부분은 $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 가 주성분인 용해성 미세상으로서 용출시켰을 때 기공으로 남게된 부분이며 나머지 부분은 SiO_2 골격구조를 나타낸다. 대체적으로 이들의 분상구조는 다공질 유리 혹은 유리질 막의 제조에 있어서 필수적인 상호연결된 상으로 이루어져 있음을 알 수 있으며 따라서 이들 상분리가 주로 spinodal 분해기구¹⁴⁾에 의한 것임을 예측할 수도 있다. 그림 2에서 볼 때 열처리 온도가 높을수록 분상효과가 두드러지고 기공의 크기는 증가하고 있음을 보여주고 있으며, 온도가 953 K [그림 2 - (f)] 일 때는 기공의 크기는 증가하는 반면에 실리카의 골격구조에 균열이 발생하여 부서져가는 경향을 볼 수 있다. 열처리 온도를 953 K 이상으로 하였을 때는 본 조성의 유리가 심한 변형을 일으켜 실질적으로 다공질 유리막을 제조하는 것이 불가능하기 때문에 953 K 이상의 온도에서는 실시하지 않았다. 그림 3은 873 K에서 열처리 시간에 따른 분상구조의 변화를 보여주고 있는데 이도한 열처리 시간이 길어짐에 따라 기공의 크기가 증가됨을 보여주고 있으나, 분상효과는 열처리 온도에 비해 덜 민감함을 알 수 있다.

III - 2. 비표면적

열처리 온도와 시간에 따른 다공질 유리의 BET 비표면적의 변화는 그림 4 ~ 7에 주어진 바와 같다. 그림 4와 5는 일정온도 하에서 시간에 따른 비표면적의 변화를 나타내주고 있는데 933 K와 953 K에서는 비표면적이 최대 $120 \text{ m}^2/\text{g}$ 정도까지 급격히 증가하다 시간이 지남에 따라서 감소함을 알 수 있다. 특히 853 K에서부터 933 K 사이에서는 시간에 따른 변화가 서로 비슷한 경향을 나타내고 있으며, 대략 30 분에서 1시간 사이에서 최대 비표면적에 도달한 후 6시간까지는 감소하나 6시간 이상 열처리했을 때는 거의 시간에 따른 변화가 없음을 알 수 있다. 반면에 953 K와 973 K의 고온에서는 저온에 비해 대략 3시간 정도까지는 서

서히 증가하다 시간이 지남에 따라 아주 완만하게 계속 감소하고 있다.

이들 그림에서처럼 초기에 비표면적이 급격히 증가하는 이유는 상분리가 일어나지 않는 유리의 비표면적은 거의 $0 \text{ m}^2/\text{g}$ 인데 반하여 열처리를 함으로서 분상이

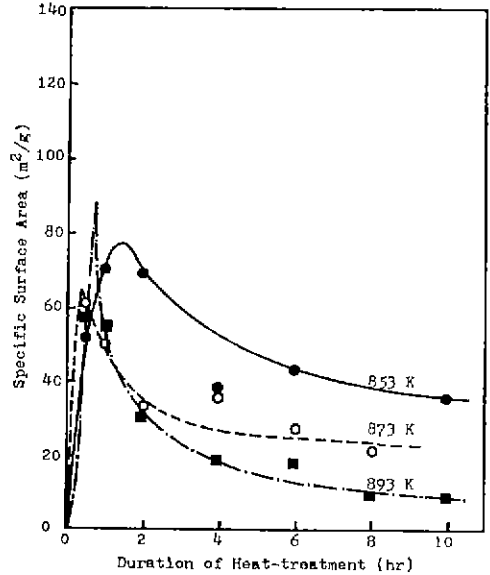


Fig. 4. Dependence of the BET surface area on duration of heat-treatment.

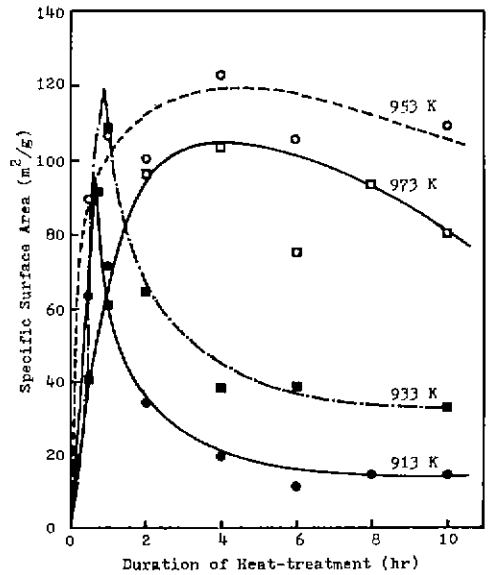


Fig. 5. Dependence of the BET surface area on duration of heat-treatment.

이루어지는데 그림 3의 SEM사진에서 알 수 있는 바와 같이 초기에는 분상의 골격구조가 미발달되어 미세 기공이 많이 존재하기 때문에 비표면적이 증가하는 반면에 열처리 시간을 길게 함으로서 분상이 잘 발달됨과 동시에 기공이 커져 비표면적이 감소된다고 볼 수 있다. 또한 그림 3 - (c)와 3 - (d)에서 알 수 있는 바와 같이 시간을 아주 길게 하더라도 분상구조에서 큰 변화를 나타내지 않기 때문에 본 실험의 범위내에서 6시간 이상 처리하였을 때는 비표면적의 변화가 그렇게 심하지 않음을 알 수 있었다.

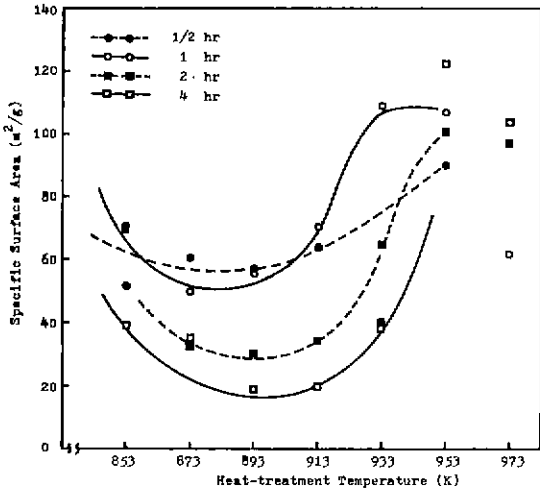


Fig. 6. Dependence of the BET surface area on the heat-treatment temperature.

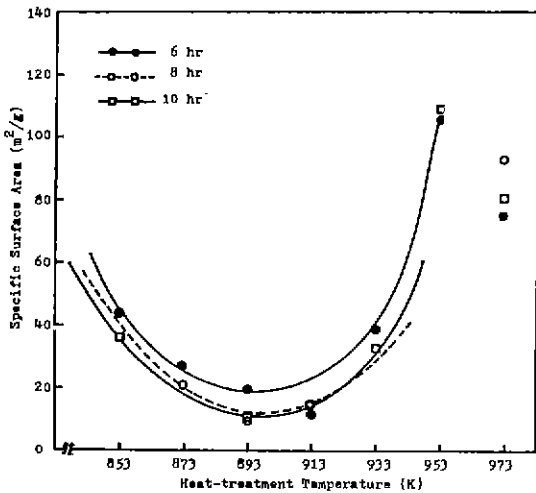


Fig. 7. Dependence of the BET surface area on the heat-treatment temperature.

그림 6과 7은 그림 4와 5에서 온도의 영향을 명확히 하기 위하여 온도에 따른 비표면적의 변화를 나타낸 것이다. 이들 그림에서 알 수 있는 바와 같이 비표면적은 일반적으로 온도가 증가함에 따라 감소하다가 대략 893 K 정도에서 최소점을 기점으로 다시 어느 온도까지는 증가하는 현상을 나타내고 있다. 이처럼 감소하다가 증가하는 원인은 열처리를 4시간인 경우와 이들에 대한 SEM사진(그림 2) 등과 비교함으로써 설명되어질 수 있다. 즉 SEM사진에서 볼 때 853 K에서는 높은 온도에서 보다 분상골격구조가 미발달되어 미세기공이 많기 때문에 비표면적이 큰 반면에 온도가 증가할수록 큰 기공이 형성되어 비표면적이 감소되는데 어느 정도 이상(913 K 이상)의 높은 온도에서는 골격구조의 파괴에 의한 비표면적의 증가와 또한 큰 기공내에 용출과정에서 생성된 콜로이드 실리카 입자의 침적에 의한 비표면적의 증가에 기인된다고 볼 수 있다. 이러한 콜로이드 실리카의 침적현상은 Tanaka et al.^{15,16)} 등에 의해서도 지적된 바 있는데, 이는 열처리 온도가 상승할수록 분상의 조성들이 서로 접근하게 되어 용해성 Na₂O-B₂O₃ 상 내에 실리카의 농도가 높아지기 때문에 용출시켰을 때 콜로이드로서 석출되는 실리카의 양이 많아짐과 동시에 큰 기공내에 침적될 수 있는 가능성이 높아지게 된다. 이러한 관점에서 볼 때 열처리 온도와는 달리 열처리 시간을 길게 하더라도 콜로이드 입자의 침적에 의한 비표면적의 증가 현상을 관찰할 수 없었기 때문에(그림 4 - 5) 열처리 시간에 따라서는 분상들의 조성변화가 일어나지 않았다고 볼 수 있다.

그림 6과 7에서 볼 때 953 K 이상에서는 다시 비표면적이 감소하는데 이는 유리의 변형에 의한 기공의 소멸 및 골격구조의 파괴에 기인된다고도 볼 수 있으나 본 실험결과만으로 단정하기는 불충분하기 때문에 이에 대한 연구가 좀더 이루어져야만 할 것이다. 그림 4와 5에서 알 수 있는 바와 같이 최대 비표면적에 도달될 수 있는 시간은 대략 온도가 증가함에 따라 감소하다가 증가하는데 이 또한 시간에 따른 분상구조의 발달정도와 온도에 따른 콜로이드 실리카의 침적현상에 의하여 설명되어질 수 있으며 대략 873 K에서 30분으로 최소임을 알 수 있었다. 이들 그림으로부터 대략적으로 구한 최대 비표면적에 도달될 수 있는 열처리 시간은 표 1과 같다.

이상의 열처리 시간과 온도에 따른 비표면적의 변화에 대한 결과를 종합하여 볼 때 주어진 조성의 모유리에서부터 비표면적이 큰 다공질 유리나 유리질 막을 제조하기 위해서는 열처리 동안에 유리의 변형이 일어나

Table 1. Approximate Time Required to Reach the Maximum BET Surface Area.

Heat-treatment temperature(K)	853	873	893	913	933	953	973
Time (hr)	3/2	1/2	3/4	3/4	1.0	4.0	4.0

지 않는 낮은 온도범위내(913 K이하)에서 짧은 시간(1.5시간이내) 동안 열처리하는 것이 바람직하다. 이러한 열처리 조건하에서 제조된 다공질 유리의 비표면적은 대략 80~120 m²/g 정도로서 일반적으로 막분리 연구에 사용되고 있는 분리막의 비표면적(100 m²/g ~ 300 m²/g)에 미치지 못하고 있는데, 앞으로 비표면적을 증가시키기 위하여 모유리의 조성과 분상 열처리 온도 및 시간 이외의 제조조건에 따른 비표면적의 변화에 대한 계속적인 연구가 요망된다.

III. - 3. 기공분포

II - 3 항의 흡착장치를 이용하여 다공질 유리의 기공분포 분석을 위한 흡착등온선이 77 K에서 측정되었으며 그 결과는 그림 8 과 같다.

그림 8의 다공질 유리는 SEM 및 비표면적 실험결과

로부터 유리질막의 제조에 적합한 조건으로 알려진 853 K에서 1 시간동안 열처리한 후 308 K에서 24시간 용출시켜 만들었으며 또한 이와 비교하기 위하여 4 시간 열처리한 시편도 분석을 하였다. 흡착등온선은 Type II의 형태를 갖고 있으나 일반적인 다공질재료에서 흔히 볼 수 있는 흡착 hysteresis 현상을 관찰할 수 없었으며, 따라서 기공분석은 그림 8에서의 같은 완만한 곡선에 따라 II - 3 항에 언급한 기공분포 분석방법^{10,11)}에 의하여 실시되었다. 이들 흡착등온선은 상대흡착 평형압력(P/P₀)이 0.05 ~ 0.35 범위내에서 BET 식을 완벽하게 만족시켜 주었으며 이들 BET 상수로 부터 구한 비표면적은 1 시간 및 4 시간 열처리한 시료가 각각 119.7 m²/g 과 73.9 m²/g 로서 BET 장치에 의하여 구한 값보다(그림 4) 높은 수치를 나타내고 있음을 알 수 있다. 이는 BET 장치에서 사용한 다공질 유리는 308 K에서 24 시간 용출시킨 것으로서 다공질 유리제조시 용출조건이 다공질 유리의 미세구조에 상당한 변화를 줄 수 있다는 것을 의미한다. 본 실험에서는 용출조건에 따른 다공질 유리의 미세구조 변화에 대한 구체적인 연구는 실시되지 않았으나 앞으로 이에 대한 연구의 필요성이 강조됨을 알 수 있다.

그림 9와 10은 각 시료에 대한 기공분포를 나타내 주고 있는데, 열처리 시간을 1시간에서 4시간으로 변화시켰을 때에도 기공분포는 서로 비슷한 경향을 나타내 주고 있는 반면에 비표면적에서는 상당한 차이가 있

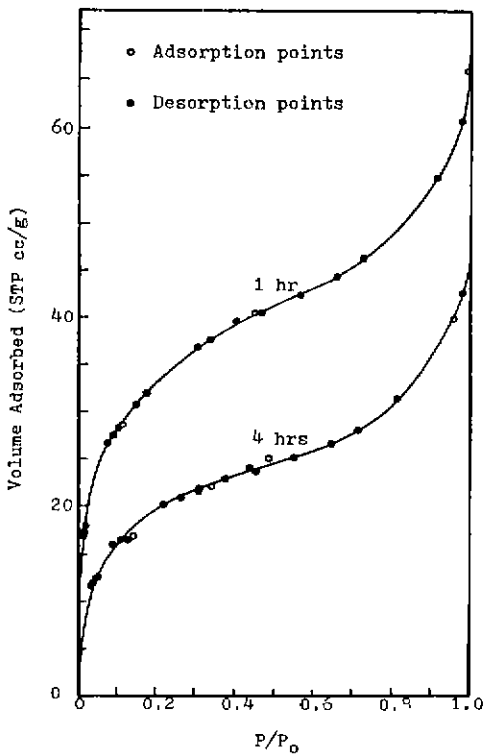


Fig. 8. Nitrogen adsorption isotherms on porous glasses at 77 K.

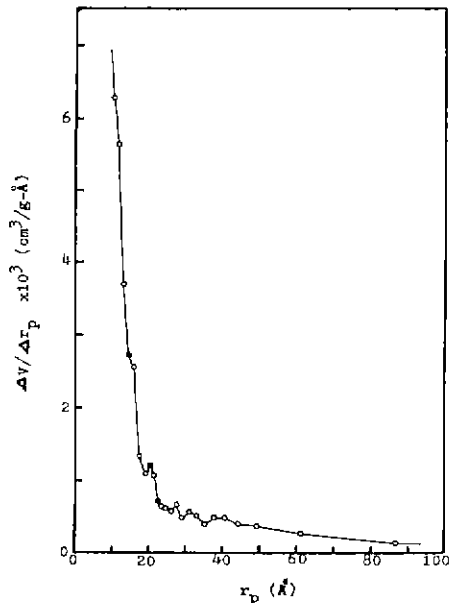


Fig. 9. Pore radius distribution for porous glass heat-treated at 853 K for 1 hr.

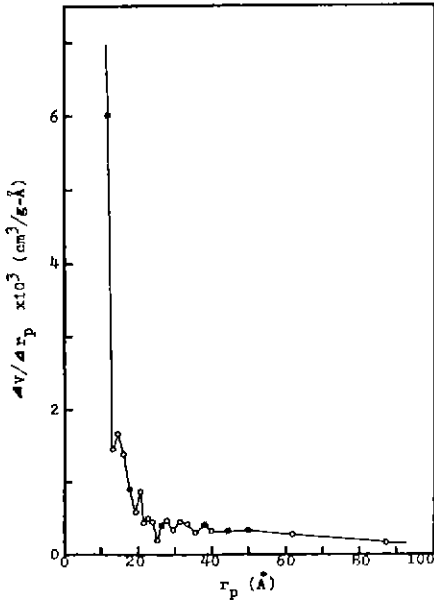


Fig. 10. Pore radius distribution for porous glass heat-treated at 853 K for 4 hrs.

는데 이는 대략 15 Å이내의 기공의 분포차에 의한 것으로 생각된다.

기공의 크기가 10 Å이하의 범위에서는 구체적인 분석을 실시하지 않았는데 이는 본 실험에서 사용한 분석방법이 기공의 크기가 질소반경(3.5 Å)의 2~3배이내의 기공내에서는 기공벽사이의 상호작용력에 의한 영향과 흡착질소의 중첩에 의한 액체질소의 분몰용적 및 표면장력에 대한 불확실성 때문에 정확성을 기할수가 없을 뿐더러 실제 응용면에서도 이 범위내의 분석에 대한 필요성이 요구되지 않기 때문이다.

이들 그림에서 알 수 있는 바와 같이 다공질 유리내에는 기공의 크기가 대략 15 Å이하의 기공들이 가장 많음을 알 수 있으며 또한 15 Å정도에서 unimodal 분포를 나타내고 있어 일반적인 유기질 막보다 기공분포가 심하지 않고 거의 일정한 범위의 기공크기를 갖고 있음을 알 수 있다. 실제 역삼투 공정에서 사용되고 있는 탈염용 막은 대략 수십 Å 범위에 걸쳐 상당한 정도의 기공분포를 갖고 있기 때문에 탈염효과의 저하를 가져올 수도 있는 반면에, 본 실험에서 얻은 미세구조 특성은 유리질 막이 효율적인 탈염용 반투막으로 이용될 수 있는 가능성을 제시하여 주고 있다. 그러나 탈염용 유리질 막의 막분리효율은 막내의 미세구조는 물론 표면특성에 의하여 좌우되기 때문에 본 실험결과만으로는 단정지을 수 없으며, 현재 진행중인 본 연구의 일

환인 역삼투에 의한 탈염효율 측정실험을 통하여 보다 명확히 규명될 것이다.

IV. 결론

탈염용 유리질막의 제조 및 특성에 기본이 될 수 있는 다공질 유리가 50 SiO₂ - 44 B₂O₃ - 6 Na₂O (wt %)의 모유리로 부터 상분리법에 의하여 제조되었다. 모유리의 분상온도는 990 K였으며 이 이하의 온도범위(853 ~ 953 K)에서 열처리 시켰을때 상호연결된 분상구조를 이루고 있었으며, 유리의 변형을 방지할 수 있는 온도범위 내에서 가능한 낮은 온도(853 K)에서 짧은 시간(1/2 ~ 1 시간) 동안 열처리시켜 줌으로써 80 ~ 120 m²/g 정도의 비표면적을 얻을 수 있었다. 분상구조 및 비표면적은 분상 열처리 시간보다 온도에 더욱 민감하였으며 또한 용출조건이 비표면적과 미세구조에 상당한 영향을 줄 수 있음을 알 수 있었다.

분상유리의 기공분포는 15 Å이하의 기공이 대부분인 unimodal 분포를 갖고 있어 탈염용막으로서 종래의 유기질 막보다 우수한 탈염효과를 기대할 수 있으나 분리막의 flux를 증가시키기 위하여서는 본 실험치보다 높은 비표면적을 얻을 수 있는 방법이 요구된다.

차후 유리질 막의 개발을 위하여서는 모유리의 조성 및 용출조건에 따른 미세구조 변화는 물론 실제 유리질 막의 역삼투에 의한 막분리 효율 측정에 대한 계속적인 연구가 요망되며 또한 본 연구에서 제작된 질소흡착장치는 다공질 유리 및 유리질 막의 미세구조 분석에 매우 경제적이며 효율적으로 응용될 수 있을 것이다.

“ 후 기 ”

본 연구는 1985년도 문교부 학술연구 조성비로 수행되었음.

REFERENCE

1. H. P. Hood and M. E. Nordberg, US Patent 2, 106, 744 (1938).
2. M. Sekino, K. Matsunaga, K. Gotoh, Y. Yanaga, and H. Nikko, "Reverse Osmosis Modules for Water Desalination", *Chem. Eng. Progr.*, December, 52 (1985).
3. T. V. Tran, "Advanced Membrane Filtration Process Treats Industrial Wastewater Efficiently", *Chem. Eng. Progr.*, March, 29 (1985).

4. S. V. Phillips, D. S. Crozier, P. W. McMillan, and J. McC. Taylor, "Sea Water Desalination Using Glass Hollow Fiber Membranes", *Desalination*, **14**, 209 (1974).
5. P. W. McMillan and C. E. Matthews, "Microporous Glasses for Reverse Osmosis", *J. Mater. Sci.*, **11**(7), 1187 (1976).
6. K. A. Kraus, A. E. Marcinkowsky, J. S. Johnson, and A. J. Shor, "Salt Rejection by a Porous Glass", *Science*, **151**(3707), 194 (1966).
7. T. H. Elmer, "Evaluation of Porous Glass as Desalination Membrane", *Ceramic Bulletin*, **57**(11), 1051 (1978).
8. E. V. Ballou, T. Wydeven, and M. I. Leban, "Solute Rejection by Porous Glass Membranes", *Environmental Science and Technology*, **5**(10), 1033(1971).
9. F. E. Littman and G. A. Guter, "Research on Porous Glass Membranes for Reverse Osmosis", Res. Dev. Progr. Rept. No. 505, Office of Saline Water, U.S. Department of the Interior, Washington, D.C. (1970).
10. S. Lowell and J. E. Shields, *Powder Surface Area and Porosity* (Second Ed.), Chapman and Hall, London (1984).
11. J. H. DeBoer, B. G. Linsen, Th. Van Der Plas, and G. J. Zondervan, "Studies on Pore Systems in Catalysts", *J. of Catalysis*, **4**, 649 (1965).
12. W. Haller, D. H. Blackburn, F. E. Wagstaff, and R. J. Charles, "Metastable Immiscibility Surface in the system $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ ", *J. Amer. Ceram. Soc.*, **53**, 34 (1970).
13. Y. Kawamoto, K. Clemens, and M. Tomozawa, "Effects of MoO_3 on Phase Separation of $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ Glasses", *J. Amer. Ceram. Soc.*, **64**, 292 (1981).
14. J. W. Cahn, "Spinodal Decomposition", *Trans. Met. Soc. AIME*, **242**, 166 (1968).
15. H. Tanaka, T. Yazawa, K. Eguchi, H. Nagasawa, N. Matsuda, and T. Emishi, "Precipitation of Colloidal Silica and Pore Size Distribution in High Silica Porous Glass", *J. Non-Crystalline Solids*, **65**, 301 (1984).
16. H. Tanaka, T. Yazawa, and K. Eguchi, "Effect of Molybdenum Oxide on Pore Characteristics of Porous Glass", *Yogyo-Kyoka-Shi*, **93**(3), 137 (1985).