

분리막과 열매체를 이용한 저 에너지 소비형 알코올 제조(II)  
- 분리막의 제조 -

박 태 철 · 나 용 한 · 김 병 훈 · 노 광 현 · 양 동 료  
전남대학교 공과대학

Alcohol Production to Reduce Energy Consumption by Membrane  
Separation and Heat Medium(II)  
- Preparation of Ceramic Membrane -

Tae-Chul Park, Yong-Han Na, Byung-Hoon Kim, Kwang-Hyun Rho and Dong-Yul Yang  
College of Eng., Chonnam National University

ABSTRACT

Porous glasses were prepared from  $TiO_2$  containing borosilicate glass by the phase separation. Pore distribution and surface area of porous glasses were investigated by SEM and porosimeter. As temperature and heating time increase, the pore size and volume increased, but the specific surface area decreased above the critical temperature. The specific surface area and pore size showed more sensitive change on the variation of heating temperature than of heating time.

서 론

상분리 방법에 의해 제조된 다공질 유리는(1), 물질의 분리, 촉매의 담체, 흡수제등 넓은 범위에 걸쳐서 사용되는 매우 유용한 재료이다(2-5).

$SiO_2-B_2O_3-Na_2O$  계 유리의 상분리에 관한 연구는 H. P. Hood(1)등에 의해 시작되었고, 그후 주로 고규산질 다공질 유리를 얻기 위한 연구가 활발히 진행되었다(6). 그러나 소다 붕규산 유리는 분상 영역이 좁아  $SiO_2$  골격이 불연속이 되어 산처리 후 다공질 골격이 붕괴되기 쉽기 때문에  $Al_2O_3$ 등과 같은 산화물을 첨가시킨다. 그러나  $Al_2O_3$ 는 과량 첨가되면 상분리 작용을 억제시킨다. 또한 산처리시 일부 용출된  $SiO_2$ 가 세공중에 콜로이드 상으로 침적되어 세공용적을 감소시키므로, 다공질 유리 내부부의 물질 이동을 방해한다는 보고가 있으며 이를 개선하기 위한 많은 연구가 이루어지고 있다(2, 7-2).

$SiO_2-TiO_2$  성분계는 상분리 역이 넓은 뿐만 아니라  $TiO_2$ 는 고온에서는 4배위를 하고, 저온에서는 6배위를 하므로 저온에서  $SiO_2$  4면체 중심에 있지 못하므로, silica rich phase와 alkali rich phase로의 상분리가 용이하게 일어난다는 보고가 있다(13, 14). 따라서 본 연구에서는  $TiO_2$ ,  $Al_2O_3$ 를 첨가시켜  $SiO_2$  망목구조 중에  $Ti^{4+}$ ,  $Al^{3+}$  이온이 치환되게 하여 물성의 향상을 기하며 일부 전하의 불균형을 막고 alkali rich phase 생성이 용이하게 하기 위해 다량의  $B_2O_3$ ,  $CaO$ ,  $Na_2O$  등의 성분을 첨가시켜  $TiO_2-SiO_2-Al_2O_3-B_2O_3-CaO-Na_2O$  계 유리의 상분리에 관한 기초적 성상을 조사하였다(15, 16).

재료 및 방법

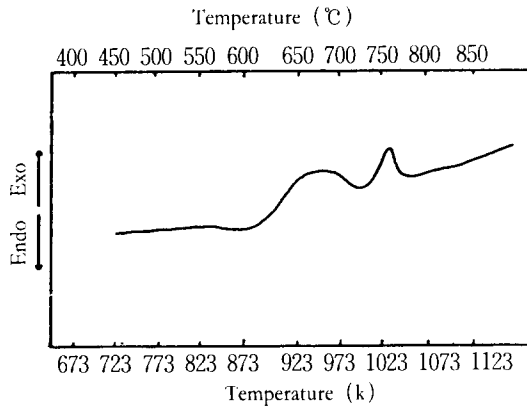
유리의 제조 및 열처리

사용된 원료로서는 1급 시약인  $SiO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $CaCO_3$ ,  $Na_2CO_3$ ,  $H_3BO_3$ 를 건조기에서  $140^\circ C$ , 24시간

**Table 1. Chemical composition of TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>-CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>O glasses (mol%)**

TiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Na <sub>2</sub> O
15	30	3	20	20	12

건조시킨 후 사용하였으며, 기초실험결과 우선적으로 Spinodal 분해가 용이하게 일어날 뿐만 아니라, 용점이 낮아 실제 유리질 반투막을 제조하기에 용이할 것으로 예측되는 조성을 택하였으며 Table 1과 같다. 원료 조합물을 백금 도가니에 담아 1300°C에서 완전 용융시킨 후, 약 400°C로 예열된 스텔레이스 광판위에 부어 방냉시켰다. 분상유리를 제조하기 위해 모 유리를 유리 전이 온도와 결정화 온도 사이인 500°C-650°C에서 2-20시간 열처리 하여 그 구조 변화를 조사하였다. 분상유리를 얻기 위한 모유리의 열처리 온도는 Fig. 1로부터 구했다.



**Fig. 1. DTA curve of the as-melted glass.**

#### 다공질 유리의 제조

열처리 시킨 유리에서 가용성분을 용출시킴으로서 다공질 유리를 얻었으며 용출속도를 증가시키기 위하여 열처리 시킨 유리를 분쇄한 후 12-28mesh의 분말상을 0.5N-HNO<sub>3</sub> 용액으로 30°C에서 15시간 항온조 내에서 용출시켰다. 이때 사용된 질산용액의 양은 유리 1g당 100ml였다. 용출 처리후 증류수로 충분히 세척한 후 메탄올로 2회 세척하고 건조기 내에서 140°C로 24시간 건조한 후 시료로 사용하였다.

#### 물성 측정

열처리한 유리를 1N-HCl 용액으로 상온에서 1시간

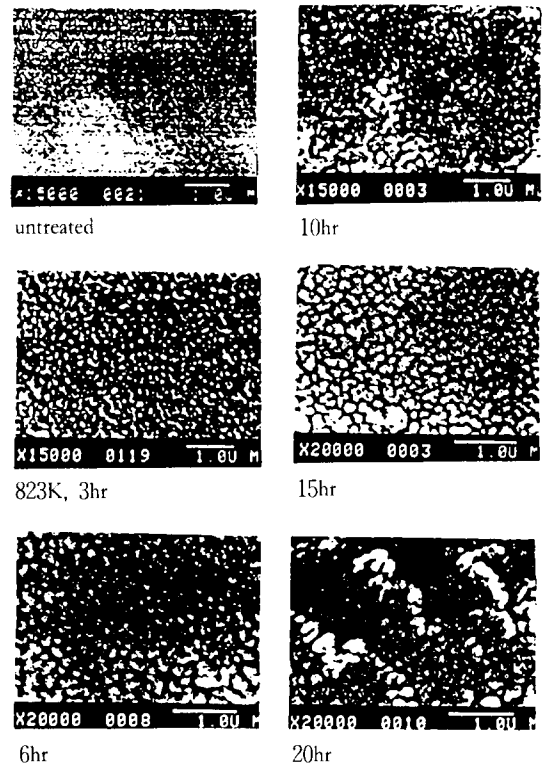
etching 시킨 후, JEOL 사제 JSM-35 주사형전자 현미경을 이용하여 유리의 표면을 분석하였고, 열처리한 유리를 1N-HNO<sub>3</sub> 용액으로 용출처리한 유리시료를 체가름하여 10-40mesh 통과분을 BET 법에 의해 Micrometrics ASAP 2000 porosimeter를 이용하여 비표면적을 측정하였고, 동기기로 BJH 법에 의해 기공경 및 기공분포를 측정하는 시료로 이용하였다.

## 결과 및 고찰

### 유리구조의 변화

모 유리를 유리 전이온도 영역(500°C-650°C)에서 일정 시간동안 열처리 시켰을 때 일어나는 분상은 Fig. 2, Fig. 3과 같다. 이들 그림에서 알 수 있는 바와 같이 검은 부분이 가용성분이 용출되어 기공으로 남아있는 부분이며, 나머지는 TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 성분이 골격을 이루고 있는 부분이다.

Fig. 2는 온도를 550°C로 일정하게 유지시키고 시간을 변화시켰을때 유리의 분상구조의 변화를 보여주는 것으



**Fig. 2. SEM of glass heat-treated at 550°C.**

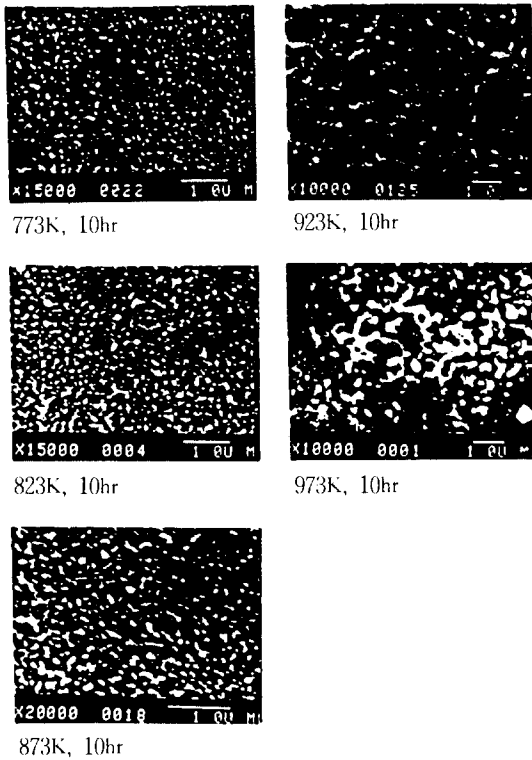


Fig. 3. SEM of glass heat-treated at various temperature.

로 시간이 길어질수록 분상이 더욱 진행되는 것을 알 수 있으며, Fig. 3에서는 열처리 온도가 높을수록 분상 효과가 더욱 두드러지고 기공의 크기가 점점 커지는 것을 보여주고 있다. 650°C 이상의 온도에서 열처리 했을 때 유리가 심하게 변형을 일으켜 실질적으로 다공질 재료로 제조하는 것이 불가능 하기 때문에 이 온도 이상에서는 열처리 하지 않았다. 이상의 Fig. 2, Fig. 3에서 알 수 있는 바와 같이 분상 효과는 열처리 시간보다 열처리 온도에 더욱 민감한 것을 알 수 있다.

**비표면적 및 기공경 분포**

열처리 온도와 시간에 따른 다공질 유리의 BET법에 의한 비표면적의 변화는 Fig. 4, Fig. 5, Fig. 6에 주어진 것과 같다. Fig. 4, Fig. 5는 일정 온도에서 열처리 시간에 따라 비표면적이 변하는 것을 나타내고 있는데 600°C에서는 6시간 열처리 했을 때 최대의 비표면적을 나타냈으며, 650°C와 700°C에서는 3시간 열처리 했을 때 최대의 비표면적을 나타내다가 일시적으로 감소하고, 열처리

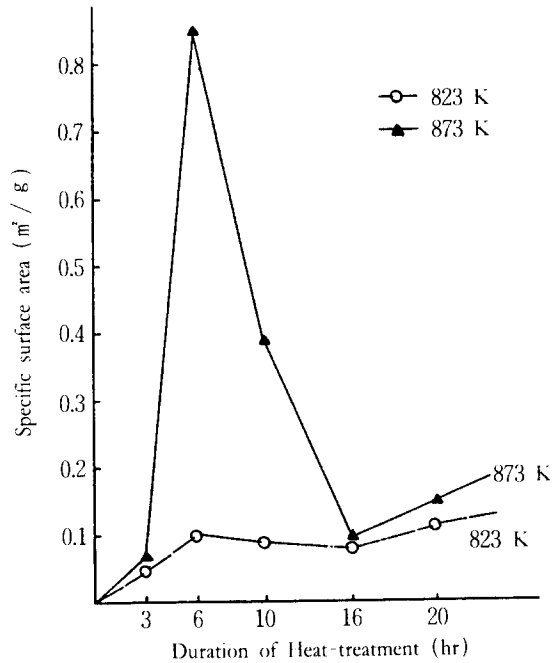


Fig. 4. Dependence of BET surface area on time of heat-treatment (550°C, 600°C).

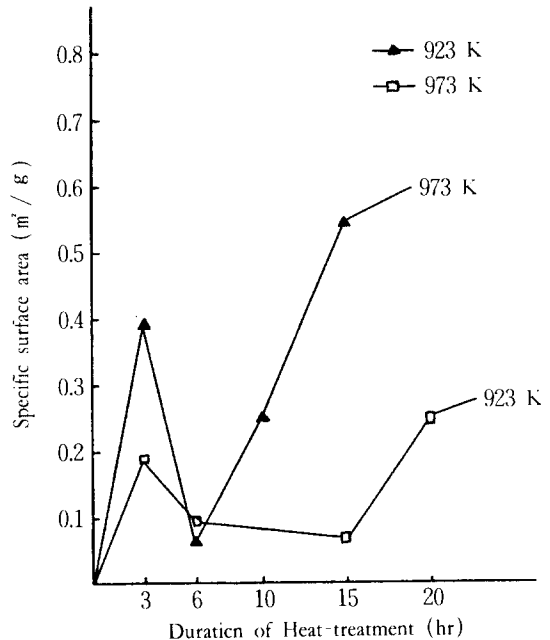


Fig. 5. Dependence of BET surface area on time of heat-treatment (650°C, 700°C).

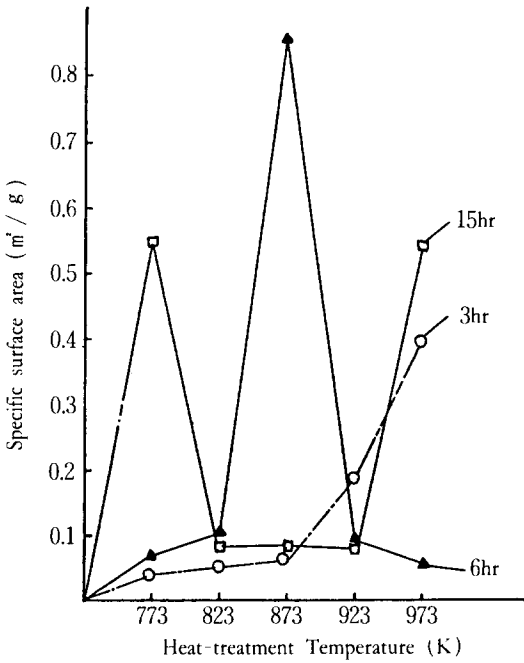


Fig. 6. Dependence of BET surface area on the temperature.

시간이 증가하면 비표면적이 다시 증가하였다.

이러한 현상은 고규산질 유리에서도 나타나는 현상으로서 열처리 온도가 증가할수록 비표면적이 일시적으로 변하는 것은 골격의 파괴에 의한 비표면적의 증가로 생각된다(2, 6, 7). 그러나 유리 전이온도 이하인 650℃에서는 열처리 시간에 따른 비표면적의 변화가 상대적으로 미약한 것으로 보아 본 조성에서는 상분리가 유리 전이온도 이상에서 일어나는 것을 알 수 있다.

Fig. 4부터 Fig. 7 및 Table 2로부터 알 수 있는 바와 같이 열처리 시간과 온도에 따른 비표면적의 변화에 대한 결과를 종합해보면 유리 전이온도인 650℃에서 6시간 열처리 했을 때 최대의 비표면적을 얻을 수 있는 최적 열처리 조건임을 알 수 있다.

Fig. 7은 다공질 유리의 기공 분포를 나타낸 것으로, 각 온도에서 6시간 열처리 한 유리를 산처리하여 다공질 유리로 만든 후, 각각의 기공 분포를 측정하였다. 유리전이 시작되는 초기온도인 530℃에서는 기공이 비교적 분포되어 있는 것을 알 수 있다. Fig. 1의 유리전이 영역에서 최저 변곡점인 580℃에서는 본 실험에서 최소 측정 범위인 20Å 부터 200Å 까지 기공이 발달한 것을 알 수 있으며, 유리 전이온도를 넘어서는 630℃에서는

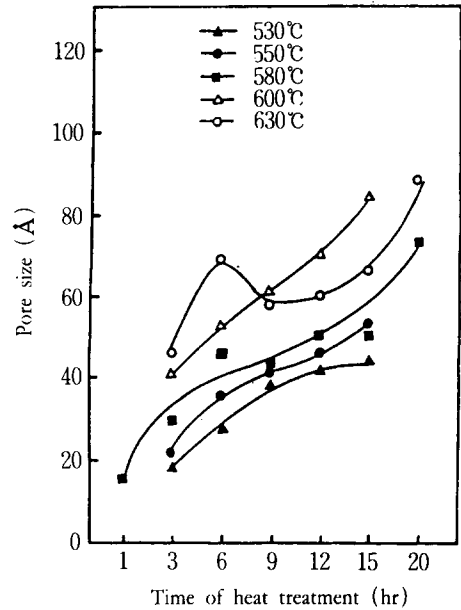


Fig. 7. Mean pore size distributions of porous heat treated glasses at 530℃, 550℃, 580℃, 600℃ and 630℃.

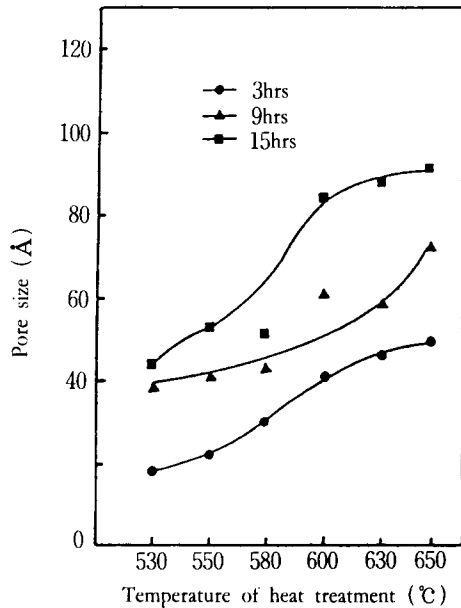


Fig. 8. Mean pore size distributions of porous heat treated glasses for 3hrs, 9hrs and 15hrs.

기공이 성장하여 100Å 영역에서 새로운 peak를 형성하고 있으며, 기공 분포도 500Å 까지 확장되어 있는 것을 나타내고 있다. 이것은 상분리 작용이 보다 활발하게 진행 되었다는 것을 의미한다. Fig. 8에서는 580°C에서 각기 다른 시간내에 열처리 된 유리의 기공분포를 나타낸 것이며 기공분포가 조건에 따라서 unimodal 한 것을 알 수 있다.

## 요 약

이상의 실험 결과로부터 다음과 같은 결과를 얻었다.

1.  $TiO_2$ - $SiO_2$ - $Al_2O_3$ - $B_2O_3$ - $CaO$ - $Na_2O$  계에서 분상을 일으켰을 때 600°C, 6시간 열처리시켰을 때 최대의 비표면적을 나타냈다.
2. 저온에서 열처리 시간이 증가하면 비표면적은 증가하고 고온에서는 열처리 시간이 증가하면 비표면적은 감소하다가 다시 증가한다.
3. 상분리 및 비표면적은 열처리 시간보다 열처리 온도에 더욱 민감하였다.

## 감 사

본 연구는 88년도 교육부 학술연구 조성비 (대학 부설 연구소)에 의하여 연구되었으며 이에 대하여 심심한 감사를 드립니다.

## 참고문헌

1. H. P. Hood and M. E. Nordberg (1938), U. S. Patent 2, 106, 744.

2. S. H. Hyun and G. T. Kim (1986), *J. Kor. Ceram. Soc.*, **93**.
  3. P. H. Emmet and T. Dewitt (1953), *J. Am. Chem. Soc.*, **65** (7), 1253.
  4. P. W. McMillan and C. E. Matthews (1976), *J. Mater. Sci.*, **11** (7), 1187.
  5. 横川晴美 et. al. (1978), *材料科學*, **15** (2), 104.
  6. H. P. Hood and M. E. Nordberg (1944), *J. Am. Ceram. Soc.*, **27**, 299.
  7. H. Tanaka, T. Yazawa, K. Eguchi, H. Nagasawa, N. Matsuda, T. Einishi (1984), *J. Non-Cry. Soc.*, **65**, 30.
  8. H. Tanaka, T. Yazawa, K. Eguchi, *Yogyo-Kyoka-Shi* (1985), **93** (3), 137.
  9. YOA Luping, H. Xihuai and W. Wenhua, *J. Non-Cry Sol.*, (1982)**52**, 295
  10. T. Kokubu and M. Yamane, *J. Mater. Sci.*, (1985) **20**, 4039
  11. T. Yazawa, K. Eguchi, T. Yamaguro, *Yogyo-Kyok-a-Shi*, (1984) **92**(9), 492
  12. T. Takamori, *J. Am. Ceram. Soc.*, (1978) **61**, 434
  13. B. H. Kim, D. Y. Lee and S. K. Kim, *J. Kor. Ceram. Soc.*, (1988) **25**(3) 251
  14. H. P. Hood and M. E. Nordberg, U. S. Patent, (1940) **2**, 221, 709
  15. A. Q. Tool, *J. Am. Ceram. Soc.*, (1948) **31**, 177
  16. T. Abe, *J. Am. Ceram. Soc.*, (1952) **35**, 384
- (Received; December 21, 1991, Revised; December 31, 1991, Accepted; January 11, 1992)