



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2012-0013041
(43) 공개일자 2012년02월14일

(51) Int. Cl.

C03C 3/097 (2006.01) C03C 3/064 (2006.01)

C03C 3/089 (2006.01) C03C 3/085 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2010-0075183

(22) 출원일자 2010년08월04일

심사청구일자 2010년08월04일

(71) 출원인

인하대학교 산학협력단

인천 남구 용현동 253 인하대학교

(72) 발명자

김철영

서울특별시 송파구 오금로32길 10, 미성아파트 3동 802호 (송파동, 미성상가)

남진수

경기도 안성시 공도읍 서동대로 4380

(74) 대리인

이원희

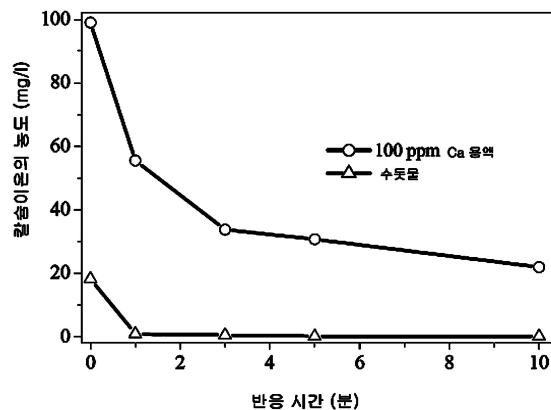
전체 청구항 수 : 총 4 항

(54) 인규산염계 유리 조성물, 이의 제조방법 및 이를 이용한 산업용수 중 칼슘 이온의 제거방법

(57) 요약

본 발명은 SiO_2 20 내지 50 몰%, P_2O_5 1 내지 10 몰%, B_2O_3 5 내지 30 몰%, Na_2O 5 내지 30 몰% 및 K_2O 5 내지 30 몰%를 포함하는 인규산염계 유리 조성물에 관한 것으로, 본 발명에 따른 인규산염계 유리 조성물은 칼슘 이온을 포함하는 산업용수와 반응하여 수산화아파타이트 결정을 형성함으로써 산업용수 내 칼슘 이온을 경제적이고 효과적으로 제거할 수 있을 뿐만 아니라, 열처리 온도와 열처리 시간을 적절히 조절하여 원하는 칼슘 이온 제거 효율을 가지는 유리를 얻을 수 있으므로 칼슘 이온을 포함하는 산업용수처리에 유용하게 사용될 수 있다.

대표도 - 도10



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 022-071-032

부처명 환경부

연구관리전문기관 인하대학교 산학협력단

연구사업명 차세대 환경기술 개발사업

연구과제명 용액으로부터 유해이온 제거를 위한 유리재료 개발

기여율 1/1

주관기관 인하대학교

연구기간 2007.04.01 ~ 2009.03.31

특허청구의 범위

청구항 1

SiO₂ 20 내지 50 몰%, P₂O₅ 1 내지 10 몰%, B₂O₃ 5 내지 30 몰%, Na₂O 5 내지 30 몰% 및 K₂O 5 내지 30 몰%를 포함하는 인규산염계 유리 조성물.

청구항 2

조성물을 혼합한 다음 용융한 후 몰드에 부어 유리를 제조하는 단계(단계 1);

상기 단계 1에서 얻은 유리를 일정 크기로 분쇄하는 단계(단계 2); 및

상기 단계 2에서 얻은 유리를 1 내지 24시간 동안 400 내지 700 °C에서 열처리하는 단계(단계 3)를 포함하는 제 1항의 인규산염계 유리 조성물의 제조방법.

청구항 3

칼슘 이온을 포함하는 산업용수의 pH를 5 내지 7로 조절하는 단계(단계 1); 및

상기 단계 1에서 pH가 조절된 산업용수에 제1항의 상기 인규산염계 유리 조성물을 넣고 반응시켜 칼슘 이온과 인 이온을 포함하는 수산화아파타이트 결정을 석출시키는 단계(단계 2)를 포함하는 인규산염계 유리 조성물을 이용한 산업용수 중 칼슘 이온의 제거방법.

청구항 4

제3항에 있어서, 상기 단계 2의 인규산염계 유리 조성물은 시편 또는 분말 형태로 사용되는 것을 특징으로 하는 인규산염계 유리 조성물을 이용한 산업용수 중 칼슘 이온의 제거방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 인규산염계 유리 조성물을 이용한 산업용수 중 칼슘 이온의 제거방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 현재 중금속 및 불소 이온 제거를 위해서 적용되는 산업용수 처리 공정에서 응집/침전을 위하여 소석회(CaO)가 사용되고 있다. 최근 배출수에 대한 허용 기준이 엄격해짐에 따라 기존의 산업용수 처리 시스템에 고도처리 공정을 추가로 설치하여 배출 기준을 만족시키기 위한 복합처리 공법이 시도되고 있다. 이때 추가되는 고도처리 공정은 미생물에 바탕을 둔 생물학적 처리 공정이다. 그러나 응집/침전 공정에서 과다 투입된 잔류 칼슘 이온이 미생물의 활성을 저해시키는 것으로 보고되었고 성공적인 복합처리 공법을 위해 칼슘 이온 제거가 요구되고 있는 실정이다.

[0003] 또한, 제조업체에서의 용수의 재사용은 생산 비용 절감을 위한 필수적인 부분이며, 용수의 재사용을 위하여 칼슘 이온의 제거는 매우 중요한 공정 중 하나이다. 반복된 용수의 사용은 수중 칼슘 이온의 농도를 증가시키고 고농도로 농축된 칼슘 이온은 기기 또는 배관에 심각한 손상을 가하기도 한다. 그 중 대표적인 현상은 스케일(Scale)의 형성이다. 칼슘 이온은 고온/고압의 환경에서 용해도가 감소하여 하기 식 1, 2에서 나타낸 것과 같이 수중에 존재하는 음이온들과 결합하여 불용성의 염으로 석출되면서 스케일화 한다.



[0006] 이렇게 형성된 스케일의 열전도율은 매우 낮기 때문에 기기의 열효율 저하를 발생시켜서 막대한 에너지 낭비를 초래하고 장해가 장기간 지속되면 기기 및 배관의 파손이 발생해 안정적인 조업에 의한 제품생산을 할 수 없게 된다. 특히 최근 기술개발에 따라 기기의 고성능화, 패키지(Package)화가 진행되어 단위면적당 열부하가 과거보다 높아져 그만큼 장해발생의 위험은 증가되었으며 적절한 장해방지 대책이 실시되지 않으면 대형 사고에 이르기기도 한다. 따라서 칼슘 이온의 제거는 스케일의 발생을 미연에 방지함으로써 에너지의 효율적 이용과 기기의 수명연장을 통한 안정조업을 가능하게 하고 용수의 재사용을 통한 비용절감의 효과도 얻을 수 있다.

[0007] 칼슘 이온을 제거하기 위해서 많은 방법들이 연구되고 있으나 현재는 이온교환수지가 주로 사용되고 있다. 이온교환수지는 보통 직경이 0.5-1.0 mm 인 구슬모양의 수지(resin beads)로 된 불용성 물질로서 다공성 기포가 많이 있으며 친수성이기 때문에 물을 흡수한다. 이온교환 수지 내에는 이온교환 될 이온이 부착되어 있으며, 이온교환수지를 둘러싸고 있는 물속에 용존된 염류로부터 이와 유사한 전하를 갖는 이온에 의해서 교환된다. 칼슘 이온 제거의 경우 나트륨 이온이 부착된 강산성 양이온 교환수지를 사용함으로써 칼슘 이온을 제거할 수 있다. 이 방법은 단지 물속에 있는 칼슘 이온을 이에 상응하는 나트륨 이온으로 전환하는 것이므로 물의 알칼리도나 총 용존 고형물의 농도는 감소하지 않는다. 그리고 이온교환수지 내의 나트륨 이온이 모두 소모되면 더 이상 칼슘 이온과 교환을 할 수 없게 되므로 수명을 마치게 된다.

[0008] 또한, 이온교환수지는 고가이기 때문에 경제성을 맞추기 위해 재사용한다. 이온교환수지의 재생을 위해서는 고농도의 NaOH 또는 NaCl 용액에 칼슘 이온이 포함된 용액에 이온교환 수지를 처리하여 역으로 칼슘 이온과 나트륨 이온을 치환하게 되는데 이 처리 용액이 다시 산업용수가 된다. 또한 재생 후 이온교환수지의 칼슘 이온 제거 효율은 급격하게 감소하게 되어 몇 번 재처리하면 사용이 불가능하게 되고 따라서 이온교환수지가 또 하나의 폐기물이 된다.

[0009]

[0010] 이러한 이온교환수지의 단점을 보완하기 위하여 제올라이트를 이용하여 칼슘 이온을 제거하기 위한 연구가 진행되고 있다. 제올라이트는 이온교환수지와 비슷한 원리로 칼슘 이온을 제거하지만 이온교환수지와는 다르게 천연에 존재하는 화합물로서 가격이 싸고 사용 후 자연을 오염시키지 않는 물질이다. 그러나 칼슘 이온 제거 효율면에서 아직 이온교환수지에 미치지 못하고 있는 실정이다.

[0011]

[0012] 또 다른 방법으로는 전기 투석 방법이 있다. 전기 투석은 전해질 용액을 함유한 콜로이드용액을 투석할 때 격막을 통하여 직류전기를 흘리는 방법이다. 이 방법에서는 양이온만을 선택적으로 투과시키는 양이온 교환막과 음이온만을 선택적으로 투과시키는 음이온 교환막을 교대로 나란히 배열한 뒤, 양 끝에 전극을 놓고 전기를 흐르게 하면 용액 속의 양이온은 양이온 선택성 막을 통과하여 음극을 향하여 가지만, 음이온 선택성 막에 의해 차단된다. 음이온은 반대로 작용하여 하나의 공간에서 제거된 이온은 옆의 다른 공간에서 농축되어 결과적으로 염류의 농축액과 희석액이 하나씩 걸러 샌드위치 모양의 셀, 즉 막과 막 사이의 공간에 형성된다.

[0013] 전기투석 장치에서 막의 두께는 0.5 mm 정도이고, 약 1 mm의 다공성 공간에 의해서 서로 격리되어 다공성 공간을 통하여 물이 흐르게 된다. 이 기술은 바닷물로부터 식염이나 순수의 제조, 방사성 폐액의 처리, 제철소 등의 산업산업용수에서 유용한 금속의 회수 그리고 하수처리에서는 3차 처리공정으로 산업용수 중의 무기염류를 제거하는 목적 등에도 이용된다. 그러나 전기 투석에 사용되는 이온교환막은 용해도가 낮은 염들이 막의 표면에 석출되어 침전되거나 콜로이드 상태의 유기물들이 존재할 경우 막을 폐쇄시켜 효율을 감소시키는 단점이 있다. 이를 해결하기 위하여 이들을 제거하기 위한 전처리 과정이 추가로 필요하다.

[0014] 이에, 본 발명자들은 산업용수에서 칼슘 이온을 경제적이면서 효율적으로 제거하기 위해 연구하던 중, 특수한 조성의 인규산염계 유리 조성물을 칼슘 이온을 포함하는 산업용수와 반응시키면 수산화아파타이트 결정을 형성함으로써 산업용수 내 칼슘 이온을 경제적이고 효과적으로 제거할 수 있을 뿐만 아니라, 열처리 온도와 열처리

시간을 적절히 조절하여 원하는 칼슘 이온 제거 효율을 가지는 인규산염계 유리 조성물을 제조할 수 있음을 알아내고, 본 발명을 완성하였다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0015] 본 발명의 목적은 산업용수 중 칼슘 이온의 제거를 위한 인규산염계 유리 조성물을 제공하는데 있다.
- [0016] 본 발명의 다른 목적은 상기 인규산염계 유리 조성물의 제조방법을 제공하는데 있다.
- [0017] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 인규산염계 유리 조성물을 이용한 산업용수 중 칼슘 이온의 제거방법을 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

- [0018] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 SiO_2 20 내지 50 몰%, P_2O_5 1 내지 10 몰%, B_2O_3 5 내지 30 몰%, Na_2O 5 내지 30 몰% 및 K_2O 5 내지 30 몰%를 포함하는 인규산염계 유리 조성물을 제공한다.
- [0019] 또한, 본 발명은 조성물을 혼합한 다음 용융한 후 몰드에 부어 유리를 제조하는 단계(단계 1);
- [0020] 상기 단계 1에서 얻은 유리를 일정 크기로 분쇄하는 단계(단계 2); 및
- [0021] 상기 단계 2에서 얻은 유리를 1 내지 24시간 동안 400 내지 700 °C에서 열처리하는 단계(단계 3)를 포함하는 상기 인규산염계 유리 조성물의 제조방법을 제공한다.
- [0022] 나아가, 본 발명은 칼슘 이온을 포함하는 산업용수의 pH를 5 내지 7로 조절하는 단계(단계 1); 및
- [0023] 상기 단계 1에서 pH가 조절된 산업용수에 상기 인규산염계 유리 조성물을 넣고 반응시켜 칼슘 이온과 인 이온을 포함하는 수산화아파타이트 결정을 석출시키는 단계(단계 2)를 포함하는 상기 인규산염계 유리 조성물을 이용한 산업용수 중 칼슘 이온의 제거방법을 제공한다.

발명의 효과

- [0024] 본 발명에 따른 인규산염계 유리 조성물은 칼슘 이온을 포함하는 산업용수와 반응하여 수산화아파타이트 결정을 형성함으로써 산업용수 내 칼슘 이온을 경제적이고 효과적으로 제거할 수 있을 뿐만 아니라, 열처리 온도와 열처리 시간을 적절히 조절하여 원하는 칼슘 이온 제거 효율을 가지는 유리를 얻을 수 있으므로 칼슘 이온을 포함하는 산업용수처리에 유용하게 사용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0025] 도 1은 본 발명의 일실시예에 따른 유리의 열처리 온도에 따른 Na_3PO_4 결정화를 분말 X-선 회절 분석기로 측정한 그래프이다.
- 도 2는 본 발명의 일실시예에 따른 유리의 열처리 시간에 따른 Na_3PO_4 결정화를 분말 X-선 회절 분석기로 측정한 그래프이다.
- 도 3은 본 발명의 일실시예에 따른 유리의 표면에 생성된 수산화아파타이트 결정을 박막 X-선 회절 분석기로 측정한 그래프이다.
- 도 4는 본 발명의 일실시예에 따른 유리의 표면에 생성된 수산화아파타이트 결정을 주사전자현미경으로 찍은 사진이다.
- 도 5는 본 발명의 일실시예에 따른 유리의 열처리 온도에 따라서 칼슘 이온이 제거되는 정도를 원자흡광광도계

를 이용하여 측정한 그래프이다.

도 6은 본 발명의 일실시예에 따른 유리의 열처리 시간에 따라서 칼슘 이온이 제거되는 정도를 원자흡광광도계를 이용하여 측정한 그래프이다.

도 7은 본 발명의 일실시예에 따른 유리를 반응용액에 넣고 동적 반응조건을 달리하였을 경우에 칼슘 이온이 제거되는 정도를 원자흡광광도계를 이용하여 측정한 그래프이다.

도 8은 본 발명의 일실시예에 따른 유리의 표면적을 달리하였을 경우에 칼슘 이온이 제거되는 정도를 원자흡광광도계를 이용하여 측정한 그래프이다.

도 9는 본 발명의 일실시예에 따른 유리의 표면적을 달리하였을 경우에 반응용액 내 칼슘 이온과 인 이온의 변화를 원자흡광광도계를 이용하여 측정한 그래프이다.

도 10은 본 발명의 일실시예에 따른 유리의 칼슘 이온 제거 효율을 원자흡광광도계를 이용하여 측정한 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

[0026]

본 발명은 SiO_2 20 내지 50 몰%, P_2O_5 1 내지 10 몰%, B_2O_3 5 내지 30 몰%, Na_2O 5 내지 30 몰% 및 K_2O 5 내지 30 몰%를 포함하는 인규산염계 유리 조성물을 제공한다.

[0027]

본 발명에 따른 인규산염계 유리 조성물에 있어서, SiO_2 는 유리의 주성분으로 산업용수 중 암모늄 이온과 인산염 이온을 포함하는 결정이 석출되는 장소로서의 역할을 한다. 이때, 상기 유리 조성물 내의 SiO_2 의 함량이 20 내지 50 몰%인 것이 바람직하다. 상기 유리 조성물 내의 SiO_2 의 함량이 20 몰% 미만인 경우에는 유리가 상분리되거나 결정화되어 유리를 얻기 힘들고, 50 몰%를 초과하는 경우에는 물과 유리의 반응성이 저하되어 칼슘 이온의 제거 효율이 감소하는 문제가 있다.

[0028]

상기 인규산염계 유리 조성물에 있어서, P_2O_5 는 칼슘 이온과 결합하여 수산화아파타이트를 생성하는 인 이온을 공급하는 역할을 한다. 이때, 상기 유리 조성물 내의 P_2O_5 의 함량이 1 내지 10 몰%인 것이 바람직하다. 상기 유리 조성물 내에서 P_2O_5 의 함량이 1 몰% 미만인 경우에는 유리 내에 용출될 수 있는 인 이온의 함량이 적어 충분한 양의 인 이온을 공급할 수 없게 되어 수산화아파타이트 결정이 적게 형성되므로 제거되는 칼슘 이온의 양이 적어지는 문제가 있고, 10 몰%를 초과하는 경우에는 유리가 상분리되거나 결정화되어 유리를 얻기 힘들다.

[0029]

상기 인규산염계 유리 조성물에 있어서, B_2O_3 의 함량은 5 내지 30 몰%인 것이 바람직하다. 상기 유리 조성물 내의 B_2O_3 의 함량이 5 몰% 미만인 경우에는 높은 SiO_2 함량에 의해 화학적 내구성이 향상되어 유리로부터 인 이온 공급이 줄어들어 칼슘 이온의 제거량이 감소하고, 30 몰%를 초과하는 경우에는 상분리되거나 결정화되어 유리를 얻기 힘들고 화학적 내구성이 낮아져 유리가 공기의 수분과도 반응하여 유리의 안정성이 떨어지는 문제가 있다.

[0030]

상기 인규산염계 유리 조성물에 있어서, Na_2O 또는 K_2O 는 유리의 구조를 약화시켜 유리의 화학적 반응성을 높여 주는 역할을 한다. 칼슘 이온을 제거하기 위해서는 유리로부터 이온 용출에 의해 인 이온이 공급되어야 한다. 유리 내에서 나트륨 이온과 칼륨 이온은 유리 수식체로 존재하고 인 이온보다 약한 결합을 가지므로 더 쉽게 용출될 수 있다. 따라서 이온용출의 경우에도 나트륨 이온과 칼륨 이온이 먼저 용출되면서 빈 공간을 형성하고 인 이온이 용출될 수 있는 길을 만들어 준다. 본 발명에 따른 인규산염계 유리 조성물에 있어서, 상기 Na_2O 의 함량은 5 내지 30 몰%인 것이 바람직하고, 상기 K_2O 의 함량은 5 내지 30 몰%인 것이 바람직하다. 상기 유리 조성물 내에서 Na_2O 의 함량이 5 몰% 미만인 경우에는 SiO_2 의 함유 비율이 높아져 유리의 화학적 내구성이 증가하여 인 이온의 방출이 용이하지 않게 되어 칼슘 이온을 제거하기 어려운 문제가 있고, 30 몰%를 초과할 경우에는 유리의 내구성이 약해져 유리의 형성이 어려운 문제가 있다. 또한, 상기 유리 조성물 내에서 K_2O 의 함량이 5 몰% 미만인 경우에는 SiO_2 의 함유 비율이 높아져 유리의 화학적 내구성이 증가하여 인 이온의 방출이 용이하지 않게 되어 칼슘 이온을 제거하기 어려운 문제가 있고, 30 몰%를 초과할 경우에는 유리의 내구성이 약해져 유리의 형성

[0031]

이 어려운 문제가 있다. 상기 인규산염계 유리 조성물 내에 Na_2O 와 K_2O 가 동시에 첨가될 경우에는 혼합 알칼리 효과를 나타내어 유리를 보다 안정하게 만들어주는 바, Na_2O 와 K_2O 를 동시에 첨가하는 것이 바람직하다.

- [0032] 또한, 본 발명은 조성물을 혼합한 다음 용융한 후 몰드에 부어 유리를 제조하는 단계(단계 1);
- [0033] 상기 단계 1에서 얻은 유리를 일정 크기로 분쇄하는 단계(단계 2); 및
- [0034] 상기 단계 2에서 얻은 유리를 1 내지 24시간 동안 400 내지 700 °C에서 열처리하는 단계(단계 3)를 포함하는 상기 인규산염계 유리 조성물의 제조방법을 제공한다.
- [0035] 이하, 본 발명에 따른 상기 인규산염계 유리 조성물의 제조방법을 단계별로 더욱 상세히 설명한다.
- [0036] 본 발명에 따른 제조방법에 있어서, 상기 단계 1은 조성물을 혼합하고 용융한 후 급냉하여 유리를 제조하는 단계이다. 구체적으로 상기 단계에서는 SiO_2 20~50 몰%, B_2O_3 5~30 몰%, Na_2CO_3 0~28 몰%, K_2CO_3 5~30 몰%, Na_2HPO_4 2~20 몰%를 칭량하여 20 내지 50 분간 혼합하고 백금 도가니에 넣어 용융시킨다. 이때, 용융은 조성에 따라 1000 내지 1300°C에서 2 내지 4 시간 동안 수행되는 것이 바람직하며, 상기 온도 범위를 벗어나는 경우, 저온에서는 균질한 유리를 얻기 힘들고, 점도가 너무 높아져 성형하기 어려운 문제가 있다. 반면, 고온에서는 일부 이온들이 증발하여 조성이 변하는 문제가 발생한다. 용융 후, 유리 용융물을 막대 모양의 흑연 몰드에 부어 유리 막대를 얻는 것이다. 이때, 유리의 잔류 응력을 제거하기 위하여 400 내지 600 °C에서 30분 내지 3시간 동안 서냉하는 과정을 추가적으로 수행할 수 있다.
- [0037] 본 발명에 따른 제조방법에 있어서, 상기 단계 2는 상기 단계 1에서 얻은 유리 막대를 일정 크기로 분쇄하는 단계이다. 구체적으로는 상기 유리 막대를 다이아몬드 절단기를 이용하여 일정한 크기로 절단한 다음, 사포로 연마하여 일정 크기의 벌크 유리 시편으로 제작하거나, 알루미늄 유발을 이용하여 분쇄하고 체거름을 통하여 평균 입도가 40 내지 120 μm 인 유리 분말이 되도록 제조하는 것이다.
- [0038] 본 발명에 따른 제조방법에 있어서, 상기 단계 3은 상기 단계 2에서 얻은 유리를 열처리하는 단계이다. 구체적으로는 상기 유리 시편 또는 유리 분말을 400~700 °C에서 1~24시간 동안 열처리하는 것이다.
- [0039] 나아가, 본 발명은 칼슘 이온을 포함하는 산업용수의 pH를 5 내지 7로 조절하는 단계(단계 1); 및
- [0040] 상기 단계 1에서 pH가 조절된 산업용수에 상기 인규산염계 유리 조성물을 넣고 반응시켜 칼슘 이온과 인 이온을 포함하는 수산화아파타이트 결정을 석출시키는 단계(단계 2)를 포함하는 인규산염계 유리 조성물을 이용한 산업용수 중 칼슘 이온의 제거방법을 제공한다.
- [0041] 이하, 본 발명에 따른 산업용수 중 칼슘 이온의 제거방법을 단계별로 더욱 상세히 설명한다.
- [0042] 먼저, 상기 단계 1은 칼슘 이온을 포함하는 산업용수의 pH를 5 내지 7로 조절하는 단계이다. 상기 산업용수는 특별한 제한 없이 그 대상이 될 수 있다.
- [0043] 다음으로, 상기 단계 2는 상기 단계 1에서 pH가 조절된 산업용수에 상기 인규산염계 유리 조성물을 넣고 반응시켜 칼슘 이온과 인 이온을 포함하는 수산화아파타이트(Hydroxyapatite) 결정을 석출시켜 산업용수 중 칼슘 이온을 제거하는 것이다.

- [0044] 본 발명에 따른 인규산염계 유리 조성물이 산업용수 중 칼슘 이온을 제거하는 원리는 다음과 같다.
- [0045] 먼저, 상기 인규산염계 유리 조성물이 산성용액과 반응하면 유리로부터 이온의 용출이 시작된다. 유리 표면은 이온의 용출로 인해 Si 비율이 높은 고농도 실리카층(silica-rich layer)이 형성되며, 상기 고농도 실리카층은 열역학적으로 불안정한 상태이기 때문에 용출되었던 이온들과 용출 용액 속에 존재하고 있던 인 이온과 칼슘 이온들을 끌어당기게 된다. 이렇게 유리 표면의 실리카층이 핵형성 자리의 역할을 하여 산업용수 중의 칼슘 이온과 유리에서 용출되는 인 이온이 결합한 인산칼슘, 흔히 수산화아파타이트라고 부르는 결정을 형성함으로써 칼슘 이온이 제거된다.
- [0046] 상기와 같이, 유리를 이용한 칼슘 이온 제거 반응은 표면에서 일어나는 반응이므로 표면적은 반응의 속도를 결정하는 매우 중요한 인자 중의 하나이다. 표면적이 증가할수록 높은 칼슘 이온 제거율을 보이는 이유는 반응 표면적이 증가함에 따라 수산화아파타이트 결정의 형성에 참여하는 인 이온이 더 많이 공급되고 결정형성을 도와주는 실리카층이 넓어져 핵형성 자리가 많아지기 때문에 수산화아파타이트 결정이 더 쉽고 빠르게 형성될 수 있기 때문이다.
- [0047] 또한, 칼슘 이온을 제거하기 위해서는 유리가 인 이온을 공급하고 용액 중 칼슘 이온과 결합하여 유리표면에 수산화 아파타이트를 석출시켜야 하는데, 유리 구조 중 인 이온은 유리 형성체로 존재하기 때문에 유리 수식체인 나트륨 이온이나 칼륨 이온처럼 쉽게 용출되지 않는다. 따라서 본 발명에서는 이들 인 이온이 쉽게 용출될 수 있도록 얻어진 유리를 열처리하여 인을 포함하고 있으면서 물에 쉽게 녹을 수 있는 결정을 유리 내에 형성시키고, 이들 결정이 용액 내로 용출되면서 유리로부터 인 이온이 용출되게 하였다. 이렇게 용출된 인 이온은 용액 내의 칼슘 이온과 결합하여 수산화아파타이트 결정을 형성하고, 이 결정이 유리 표면에 석출한다. 본 발명에서는 이 유리를 열처리하여 용해도가 매우 높은 Na_3PO_4 결정을 얻도록 하였다.
- [0048] 일반적으로 결정화 유리의 결정성장은 열처리 온도와 유지시간에 영향을 받는다. 따라서, 본 발명에서는 유리 내에 결정을 성장시키기 위하여 얻어진 유리를 500℃, 550℃, 600℃에서 각각 1시간 동안 열처리한 후 분쇄하여 분말 X-선 회절 분석을 하고 결정성장 정도를 확인하였다. 도 1에서 볼 수 있듯이 열처리 온도가 증가함에 따라 34.0° 와 20.5° 에서 Na_3PO_4 결정 피크의 강도가 증가한다. 이것은 온도가 증가함에 따라서 Na_3PO_4 결정이 더 많이 형성되었음을 의미한다.
- [0049] 본 발명에 따른 인규산염계 유리 조성물은, 열처리 온도가 높아질수록 Na_3PO_4 결정 생성량이 증가하는 결과를 나타내고(도 1 참조), 열처리 온도가 높아짐에 따라 산업용수 중 칼슘 이온의 제거 효율이 높아진다.(표 1 참조) 이것은, 열처리 온도에 따른 칼슘 이온 제거량의 차이는 시편 내에 존재하는 Na_3PO_4 결정의 양으로 설명할 수 있다. 앞서서도 언급한 것과 같이 칼슘 이온을 제거하기 위해서는 유리로부터 인 이온이 공급되어야 한다. 유리 내에 존재하는 Na_3PO_4 결정은 용해도가 낮아 물에 매우 잘 녹는 결정이다. 이 결정이 포함된 유리가 용액과 반응하면 Na_3PO_4 결정은 용액 중으로 용해되면서 인 이온을 공급하게 되고, 용출된 인 이온과 용액 중의 칼슘 이온이 결합하여 시편 표면에 수산화아파타이트 결정을 형성한다. 많은 양의 Na_3PO_4 결정을 포함한 유리는 더 많은 양의 인 이온을 공급할 수 있고 이는 더 많은 양의 수산화아파타이트 결정을 형성할 수 있음을 의미한다. 따라서 Na_3PO_4 결정을 많이 형성시킬수록 칼슘 이온 제거 속도는 빨라진다.
- [0050] 또한, 본 발명에 따른 인규산염계 유리 조성물은, 열처리 시간이 길어질수록 Na_3PO_4 결정 생성량이 증가하는 결과를 나타내고(도 2 참조), 열처리 시간이 길어짐에 따라 산업용수 중 칼슘 이온의 제거 효율이 높아진다.(표 2 참조) 이것은, 열처리 시간에 따른 칼슘 이온 제거량의 차이는 시편 내에 존재하는 Na_3PO_4 결정의 양으로 설명할 수 있다. 유리의 결정화에서 열처리 온도와 함께 열처리 시간은 매우 중요한 인자이다. 결정의 성장을 위해서는 결정을 형성하는 원자들이 이동해야 하고 이들이 이동하기 위해서는 충분한 에너지가 필요하다 이러한 에너지는 열처리시 가해진 온도에 의해 공급이 되는데 이동을 시작한 원자들이 결정이 되기 위해서는 일정한 배열을 할 수 있는 충분한 시간이 필요하다. 따라서 열처리 시간이 길어지면 원자들의 배열을 할 수 있는 시간이 길어지므로 결정의 양은 증가한다.

[0051] 이로써, 본 발명에 따른 인규산염계 유리 조성물은 칼슘 이온을 포함하는 산업용수와 반응하여 수산화아파타이트 결정을 형성함으로써 산업용수 내 칼슘 이온을 경제적이고 효과적으로 제거할 수 있을 뿐만 아니라, 열처리 온도와 열처리 시간을 적절히 조절하여 원하는 칼슘 이온 제거 효율을 가지는 유리를 얻을 수 있으므로 칼슘 이온을 포함하는 산업용수처리에 유용하게 사용될 수 있다.

[0052] 이하, 본 발명을 실시예에 의해 더욱 상세하게 설명한다. 단, 하기의 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 이에 한정되는 것은 아니다.

[0053] <실시예 1> 인규산염계 유리 시편의 제조 1

[0054] 유리 시편의 제조원료는 모두 1급시약으로, 삼산화붕소(B_2O_3)는 JUNSEI Chemical사에서 구입하였고, 이산화규소(SiO_2), 탄산나트륨(Na_2CO_3), 탄산칼륨(K_2CO_3) 및 제2인산나트륨(Na_2HPO_4)은 SAMCHUN Chemical사에서 구입하여 사용하였다.

[0055] 먼저, 이산화규소(SiO_2) 45 몰%, 오산화인(P_2O_5) 4 몰%, 삼산화붕소(B_2O_3) 16 몰%, 산화나트륨(Na_2O) 20 몰% 및 산화칼륨(K_2O) 15 몰% 조성의 유리를 제조하기 위해서 70 g을 1회 분량으로 SiO_2 38.8 g, B_2O_3 16.7 g, Na_2CO_3 18.3 g, K_2CO_3 29.6 g, Na_2HPO_4 16.3 g을 혼합기(Gyro-blender)에 넣고 30분간 혼합하여 혼합물을 만들었다. 상기 혼합물을 백금도가니에 담아 1200 °C 전기로에서 2시간 동안 용융시킨 후 용융물을 막대 모양의 흑연 몰드에 부어 유리막대를 얻고 유리 내의 잔류응력을 제거하기 위하여 450 °C에서 2 시간 동안 서냉하였다.

[0056] 상기 유리 막대를 다이아몬드 절단기를 이용하여 일정한 크기로 절단한 다음, 100번과 600번 사포로 연마하여 일정 크기($10 \times 10 \times 1$ mm)의 벌크 유리 시편으로 제작하였다. 이때, 벌크 유리 시편 1개의 표면적은 240 mm^2 이다.

[0057] 또한, 분말 유리 시편을 얻기 위해서, 상기 일정 크기로 절단된 유리 막대를 알루미늄 유발을 이용하여 분쇄하고 체거름을 통하여 평균입도가 약 $80 \mu\text{m}$ 가 되도록 제조하였다. 상기 제조된 분말 유리 시편은 공기 중의 수분과 반응을 방지하기 위해서 데시케이터 안에서 보관하였다.

[0058] <실시예 2> 인규산염계 유리 시편의 제조 2

[0059] 실시예 1에서 제조한 유리 막대를 500 °C에서 1시간 동안 열처리한 것을 제외하고는 상기 실시예 1의 방법과 동일한 방법으로 수행하여 벌크 및 분말 유리 시편을 제조하였다.

[0060] <실시예 3> 인규산염계 유리 시편의 제조 3

[0061] 실시예 1에서 제조한 유리 막대를 550 °C에서 1시간 동안 열처리한 것을 제외하고는 상기 실시예 1의 방법과 동일한 방법으로 수행하여 벌크 및 분말 유리 시편을 제조하였다.

[0062] <실시예 4> 인규산염계 유리 시편의 제조 4

[0063] 실시예 1에서 제조한 유리 막대를 600 °C에서 1시간 동안 열처리한 것을 제외하고는 상기 실시예 1의 방법과 동일한 방법으로 수행하여 벌크 및 분말 유리 시편을 제조하였다.

[0064] <실험예 1> 유리의 Na_3PO_4 결정화 평가

[0065] <실험예 1-1> 열처리 온도에 따른 유리의 Na_3PO_4 결정화 평가

- [0066] 본 발명에 따른 유리에서, 용액 내 칼슘 이온(Ca^{2+})과 결합하여 유리표면에 수산화아파타이트를 생성시키는 인 이온(P^{5+})을 공급하는, Na_3PO_4 결정 생성에 열처리 온도가 미치는 영향을 알아보기 위하여 다음과 같이 실험을 수행하였다.
- [0067] 실시예 1 내지 실시예 4의 분말 유리 시편을 분말 X-선 회절 분석기(DMAX 2500, Rigaku)를 이용하여, 가속전압 40 kV, $\Theta/2\Theta$ (2Θ 의 범위는 $10\sim60^\circ$), 구리 타겟(Cu target), $3^\circ/\text{min}$ 주사속도의 측정조건으로 측정한 결과를 도 1에 나타내었다.
- [0068] 도 1은 유리의 열처리 온도에 따른 Na_3PO_4 결정화를 분말 X-선 회절 분석기로 측정한 그래프이다.
- [0069] 도 1에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 유리는 열처리 온도가 높을수록 Na_3PO_4 결정이 더 많이 생성됨을 확인할 수 있었다.
- [0070] <실험예 1-2> 열처리 시간에 따른 유리의 Na_3PO_4 결정화 평가
- [0071] 본 발명에 따른 유리에서, 칼슘 이온과 결합하여 유리표면에 수산화아파타이트를 생성하는, Na_3PO_4 결정 생성에 열처리 시간이 미치는 영향을 알아보기 위하여 다음과 같이 실험을 수행하였다.
- [0072] 실시예 3에서 열처리 시간을 1시간, 6시간 및 24시간으로 하여 제조한 분말 유리 시편을 분말 X-선 회절 분석기(DMAX 2500, Rigaku)를 이용하여, 가속전압 40 kV, $\Theta/2\Theta$ (2Θ 의 범위는 $10\sim60^\circ$), 구리 타겟(Cu target), $3^\circ/\text{min}$ 주사속도의 측정조건으로 측정한 결과를 도 2에 나타내었다.
- [0073] 도 2는 유리의 열처리 시간에 따른 Na_3PO_4 결정화를 분말 X-선 회절 분석기로 측정한 그래프이다.
- [0074] 도 2에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 유리는 열처리 시간이 길어질수록 Na_3PO_4 결정이 더 많이 생성됨을 확인할 수 있었다.
- [0075] 따라서, 본 발명에 따른 유리의 열처리는 온도가 높을수록 공급되는 에너지가 커지고, 시간이 길어질수록 결정화에 필요한 원자들이 이동하여 배열되는 시간이 많아지므로 칼슘 이온과 결합하여 수산화아파타이트로 석출되는 인 이온을 공급하는 Na_3PO_4 결정이 많이 생성되는 것으로 사료된다.
- [0076] <실험예 2> 유리표면에서의 수산화아파타이트 결정 생성 유무 평가
- [0077] 본 발명에 따른 유리에서 용출되는 Na_3PO_4 결정과 칼슘 이온이 결합하여 유리표면에 수산화아파타이트 결정이 생성되는지를 알아보기 위하여 다음과 같이 실험을 수행하였다.
- [0078] 먼저, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 시약을 증류수에 적당한 비율로 희석하여 100 mg/l의 칼슘 이온 반응용액을 제조한 다음, 실시예 1에서 제조한 벌크 유리 시편 2개를 상기 반응용액에 넣고 120 rpm의 속도로 교반하여 동적 반응을 수행하였다. 12시간 및 48시간 동안 교반한 후 벌크 유리의 표면을 박막 X-선 회절 분석기(PW3719, Philips)를 이용하여, 가속전압 40 kV, 입사비임각(incident beam angle) 1° , 구리 타겟(Cu target), $0.05^\circ/\text{sec}$ 주사속도의 측정 조건으로 측정한 결과를 도 3에 나타내었다. 또한, 상기에서 교반시킨 벌크 유리 시편을 백금(Pt)으로 3분간 코팅한 다음 주사전자현미경(X-4200, Hitachi)을 이용하여 가속전압 20 kV의 측정조건으로 표면을 찍은 이미지를 도 4에 나타내었다.
- [0079] 도 3은 유리의 표면에 생성된 수산화아파타이트 결정을 박막 X-선 회절 분석기로 측정한 그래프이다.
- [0080] 도 4는 유리의 표면에 생성된 수산화아파타이트 결정을 주사전자현미경으로 찍은 사진이다.
- [0081] 도 3에 나타난 바와 같이, 12시간 동안 교반한 후의 유리표면에서는 수산화아파타이트 결정의 피크를 찾아볼 수 없었지만, 전형적인 비정질의 언덕이 관측되었다. 이것은 유리표면에 Si-OH로 이루어진 실리카층이 형성되었음

을 나타내는데, 상기 실리카층은 용액 중에 존재하는 칼슘 이온과 인 이온을 끌어당겨 유리표면에 수산화아파타이트 결정의 핵형성 자리로 작용한다. 한편, 48시간 동안 교반한 후의 유리표면에서는 수산화아파타이트 결정이 형성됨을 확인할 수 있었다.

[0082] 또한, 도 4에 나타난 바와 같이, 12시간 동안 교반한 후의 벌크 유리 시편의 표면에는 비정질의 작은 인산화칼슘 입자들이 관측되었고, 48시간 동안 교반한 후의 벌크 유리 시편의 표면에는 상기 비정질의 인산화칼슘 입자들이 성장하여 수산화아파타이트 결정이 형성된 것을 확인할 수 있었다.

[0083] <실험예 3> 열처리 온도를 달리한 유리에 의해 제거된 칼슘 이온의 농도 측정

[0084] 본 발명에 따른 유리의 열처리 온도가 칼슘 이온 제거에 미치는 영향을 알아보기 위하여 다음과 같이 실험을 수행하였다.

[0085] 100 mg/l의 칼슘 이온 반응용액을 4개의 비커에 50 ml씩 담고 실시예 1 내지 실시예 4에서 제조한 분말 유리 시편을 각 비커에 1 g씩 넣은 다음 혼합기(gyro-blender)를 이용하여 60 rpm으로 5분 동안 교반한 후에 거름종이로 걸러 반응용액을 얻었다. 이때, 반응용액과 유리의 분리를 빠르게 하기 위하여 아스피레이터를 이용하였다. 상기 거름종이로 걸러낸 반응용액에 남은 칼슘 이온의 농도를 원자흡광광도계(Aanalyst 400, PerkinElmer)를 이용하여 측정하였다. 이때, 1000 mg/l의 칼슘 이온 표준용액을 이용하여 5~40 mg/l 구간의 검량선을 작성하였으며, 422.67 nm 파장에서의 흡광정도를 비교하여 칼슘 이온 농도를 구한 결과를 표 1 및 도 5에 나타내었다.

표 1

열처리 온도를 달리한 유리를 넣은 반응용액에서 제거된 칼슘 이온의 농도(mg/l)	
열처리 온도(℃)	반응 시간 5 min
0 ℃	8
500 ℃	18
550 ℃	22
600 ℃	45

[0087] 도 5는 유리의 열처리 온도에 따라서 칼슘 이온이 제거되는 정도를 원자흡광광도계를 이용하여 측정한 그래프이다.

[0088] 표 1 및 도 5에 나타난 바와 같이, 유리의 열처리 온도를 증가시켰을 경우 반응용액 내의 칼슘 이온의 농도가 크게 감소하는 것으로 나타났다. 이것은, 실험예 1에서도 언급한 것과 같이 열처리 온도가 높을수록 유리의 Na_3PO_4 결정이 많이 생성되어 칼슘 이온과 결합하는 인 이온이 충분히 공급됨에 따라 나타나는 효과로 사료된다.

[0089] <실험예 4> 열처리 시간을 달리한 유리에 의해 제거된 칼슘 이온의 농도 측정

[0090] 본 발명에 따른 유리내의 Na_3PO_4 결정의 양과 칼슘 이온 제거와의 관계를 더 확실하게 알아보기 위하여 열처리 시간을 달리하여 다음과 같이 실험을 수행하였다.

[0091] 100 mg/l의 칼슘 이온 반응용액을 3개의 비커에 50 ml씩 담고 실시예 3에서 열처리 시간을 1시간, 6시간 및 24시간으로 하여 제조한 분말 유리 시편을 1 g씩 넣고 1시간 동안 60 rpm으로 교반한 것을 제외하고는 실험예 3과 동일한 방법으로 수행하여 유리의 열처리 시간에 따라 제거되는 칼슘 이온의 농도를 측정한 결과를 표 2 및 도 6에 나타내었다.

표 2

열처리 시간을 달리한 유리를 넣은 반응용액 내 칼슘 이온 농도(mg/l)				
유리의 열처리 시간 (h)	반응 시간(min)			
	0 min	5 min	30 min	60 min

1 h	100	77	50	38.5
6 h	100	49.5	31.5	20
24 h	100	30	8.4	1.2

[0093] 도 6은 유리의 열처리 시간에 따라서 칼슘 이온이 제거되는 정도를 원자흡광광도계를 이용하여 측정한 그래프이다.

[0094] 표 2 및 도 6에 나타난 바와 같이, 유리의 열처리 시간을 증가시켰을 경우 반응용액 내의 칼슘 이온의 농도가 크게 감소하는 것으로 나타났다. 이것은, 실험예 1에서도 언급한 것과 같이 열처리 시간이 길어질수록 유리의 Na_3PO_4 결정이 많이 생성되어 칼슘 이온과 결합하는 인 이온이 충분히 공급됨에 따라 나타나는 효과로 사료된다.

[0095] <실험예 5> 동적 반응조건을 달리한 유리에 의해 제거된 칼슘 이온의 농도 측정

[0096] 본 발명에 따른 유리의 동적 반응조건에 변화가 칼슘 이온 제거에 미치는 영향을 알아보기 위하여 다음과 같이 실험을 수행하였다.

[0097] 100 mg/l의 칼슘 이온 반응용액을 3개의 비커에 48 ml씩 담고 실시예 1에서 제조한 벌크 유리 시편을 각 비커에 1개씩 넣은 다음 각각 0, 60, 120 rpm으로 반응조건을 달리하여 24시간 동안 교반한 것을 제외하고는 실험예 3과 같은 방법으로 수행하여 동적 반응조건에 따라 제거되는 칼슘 이온의 농도를 측정한 결과를 표 3 및 도 7에 나타내었다.

표 3

[0098]

동적 반응조건을 달리한 반응용액 내 칼슘 이온 농도(mg/l)					
동적 반응조건(rpm)	반응시간(h)				
	0 h	6 h	12 h	18 h	24 h
0	100	95	88.5	80	75
60	100	95	90	70.5	44
120	100	88	75	45.4	10

[0099] 도 7은 유리를 반응용액에 넣고 동적 반응조건을 달리하였을 경우에 칼슘 이온이 제거되는 정도를 원자흡광광도계를 이용하여 측정한 그래프이다.

[0100] 표 3 및 도 7에 나타난 바와 같이, 동적 반응조건으로 교반 속도를 증가시켰을 경우 칼슘 이온 반응용액 내의 칼슘 이온의 농도가 크게 감소하는 것으로 나타났다. 이것은, 정적 반응(0 rpm)일 경우 유리에서 방출되는 인 이온이 유리의 표면에 머무르고 있기 때문에 유리 내의 인 이온이 용출되는 것을 억제하여 칼슘 이온과 결합하는 정도가 감소함에 따라 나타나는 효과로 사료된다. 반면에, 동적 반응(60, 120 rpm)일 경우에는 유리표면에서 머무르고 있는 인 이온을 강제로 이동시키기 때문에 정적반응에 비해 유리에서 용출되는 인 이온이 많아지므로 칼슘 이온과 결합하는 정도가 증가함에 따라 나타나는 효과로 사료된다.

[0101] <실험예 6> 표면적을 달리한 유리에 의해 제거된 칼슘 이온의 농도 측정

[0102] 본 발명에 따른 유리를 이용한 칼슘 이온 제거 반응은 표면에서 일어나는 반응이므로 표면적의 변화가 칼슘 이온 제거에 미치는 영향을 알아보기 위하여 다음과 같이 실험을 수행하였다.

[0103] 100 mg/l의 칼슘 이온 반응용액을 5개의 비커에 50 ml씩 담고 실시예 1에서 제조한 벌크 유리 시편을 비커에 각각 0, 1, 2, 3, 4개씩 넣은 다음 교반기를 이용하여 120 rpm의 속도로 12시간 및 24시간 동안 교반한 것을 제외하고는 실험예 3과 같은 방법으로 수행하여 유리표면적의 변화에 따라 제거되는 칼슘 이온의 농도를 측정하였고, 그 결과를 표 4 및 도 8에 나타내었다. 또한, 반응을 마치고 잔존하는 인 이온(P^{5+})의 농도를 몰리브덴 블루(molybdenum blue)법을 사용하여 자외선-가시광선 분광분석기(UV-260, Shimadzu)로 측정한 결과를 표

5 및 도 9에 나타내었다.

표 4

[0104]

표면적을 달리한 유리를 넣은 반응용액 내 칼슘 이온 농도(mg/l)		
유리의 표면적(mm ²)	반응시간(h)	
	12 h	24 h
0 mm ²	100	100
240 mm ²	78.5	63.3
480 mm ²	68.2	13
720 mm ²	51.4	0
960 mm ²	26	0

[0105]

도 8은 유리의 표면적을 달리하였을 경우에 칼슘 이온이 제거되는 정도를 원자흡광광도계를 이용하여 측정한 그래프이다.

표 5

[0106]

표면적을 달리한 유리를 넣은 반응용액 내 칼슘 이온 및 인 이온 농도		
유리의 표면적(mm ²)	반응시간 24 h	
	칼슘 이온의 농도(mg/l)	인 이온의 농도(mg/l)
0 mm ²	100	0
240 mm ²	63.3	0.2
480 mm ²	13	0.4
720 mm ²	0	9
960 mm ²	0	22

[0107]

도 9는 유리의 표면적을 달리하였을 경우에 반응용액 내 칼슘 이온과 인 이온의 변화를 원자흡광광도계를 이용하여 측정한 그래프이다.

[0108]

표 4, 표 5, 도 8 및 도 9에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 유리의 표면적이 증가할수록 반응용액 내 칼슘 이온의 농도는 줄어들는 반면, 인 이온은 늘어나는 것으로 나타났다. 이것은, 유리의 표면적이 증가함에 따라 수산화아파타이트 결정의 형성에 참여하는 인 이온이 더 많이 공급되고 핵형성의 자리(site) 역할을 하는 실리카층이 넓어져 수산화아파타이트 결정이 더 쉽고 빠르게 형성되어 반응용액 내 칼슘 이온의 제거 효과가 증가하는 것으로 사료된다.

[0109]

또한, 도 9에서 칼슘 이온이 완전히 제거된 후에는 공급된 인 이온이 반응용액에 잔존하여 검출된다. 이것은, 칼슘 이온 제거반응의 속도가 인 이온의 용출 속도에 의해 지배되는 것을 나타내는 바, 유리에서 인 이온의 공급이 원활하게 이루어진다면 더 많은 양의 칼슘 이온을 더 빠르게 제거하는 것이 가능해짐을 나타낸다.

[0110]

<실험예 7> 칼슘 이온 제거 효율의 평가

[0111]

본 발명에 따른 유리의 단시간 내 칼슘 이온 제거 효율을 알아보기 위하여 다음과 같이 실험을 수행하였다.

[0112]

먼저, 100 mg/l의 칼슘 이온이 포함되어 있는 반응용액 50 ml와 칼슘 이온 20 mg/l가 포함되어 있는 수돗물 50 ml를 또 다른 반응용액으로 준비하였다. 다음으로, 실시예 4에서 24시간 동안 열처리한 분말 유리 시편 1 g을 각 반응용액에 넣고 60 rpm의 교반속도로 10분간 교반한 것을 제외하고는 실험예 3과 같은 방법으로 수행하여

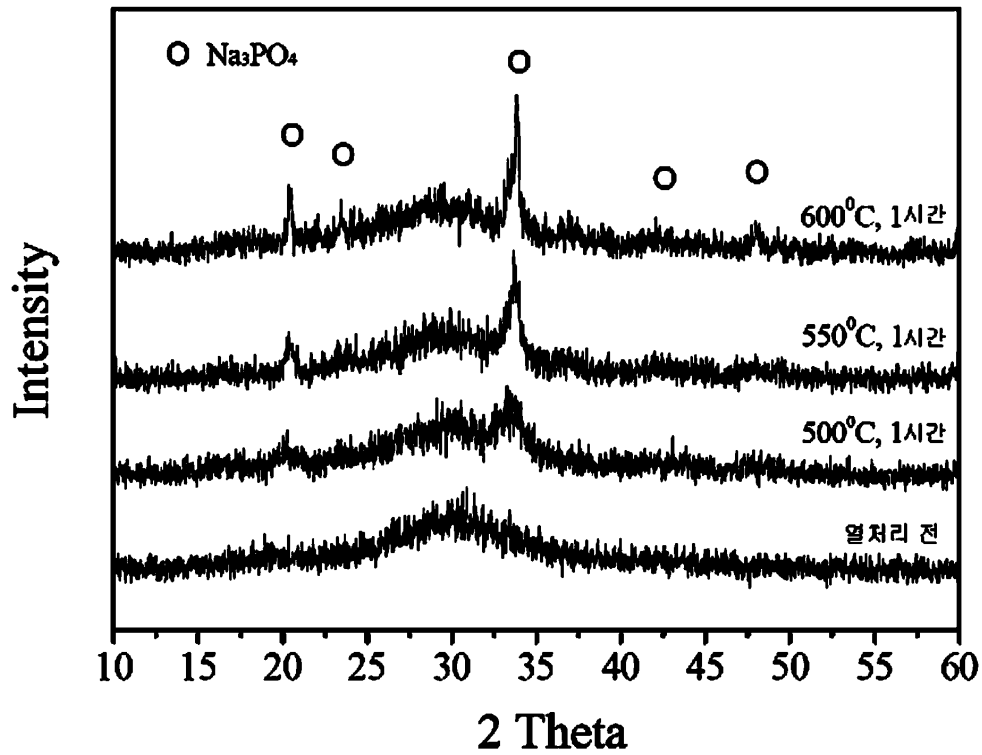
제거되는 칼슘 이온의 농도를 측정한 결과를 도 10에 나타내었다.

[0113] 도 10은 유리의 칼슘 이온 제거 효율을 원자흡광광도계를 이용하여 측정한 그래프이다.

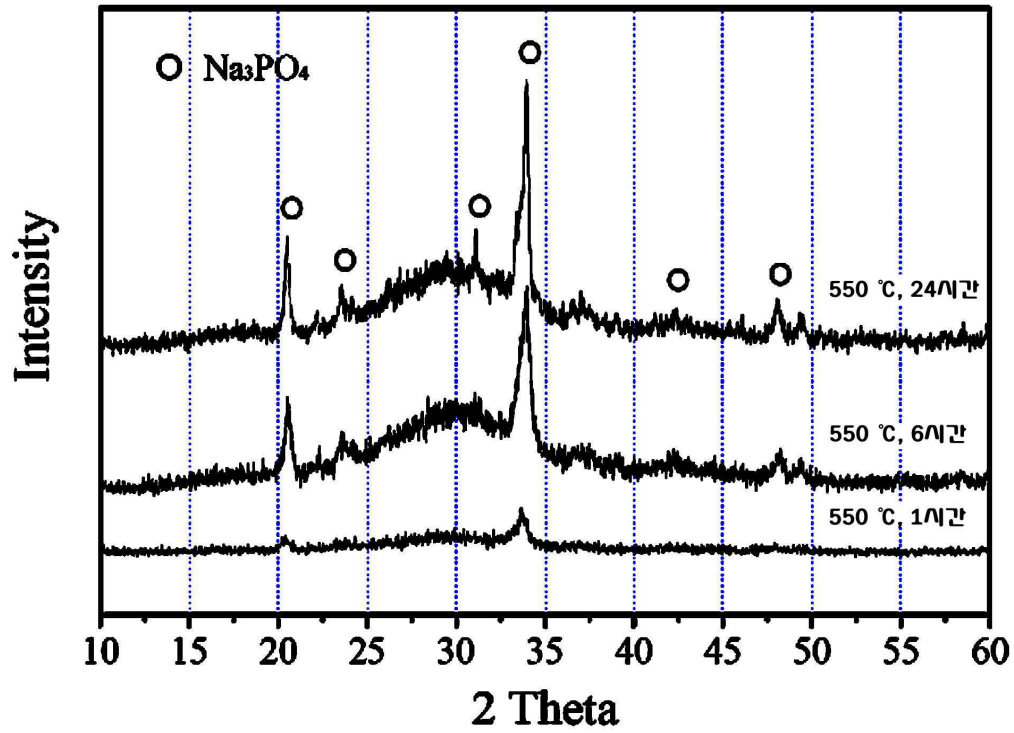
[0114] 도 10에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 유리는 단시간 내에 칼슘 이온 제거 효율이 매우 높다는 것을 확인할 수 있었다.

도면

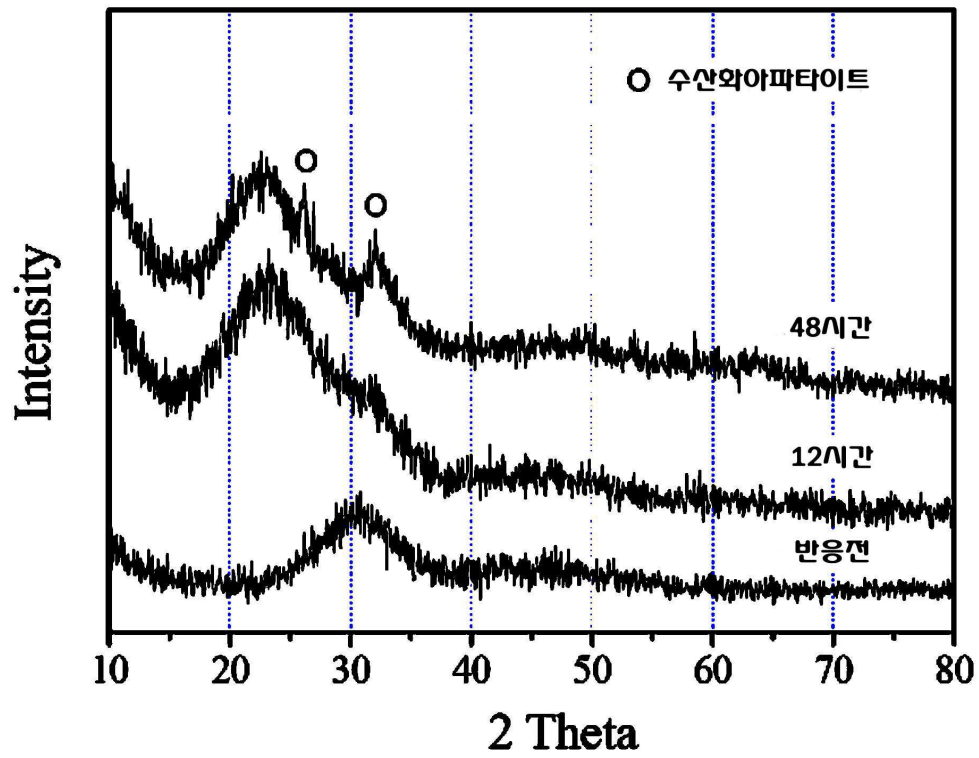
도면1



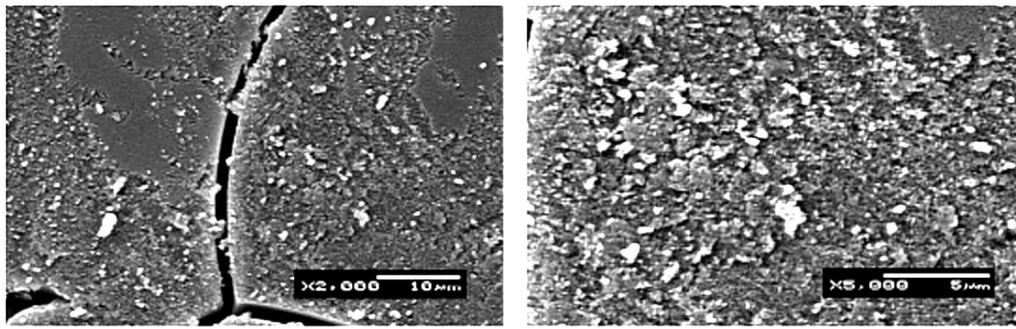
도면2



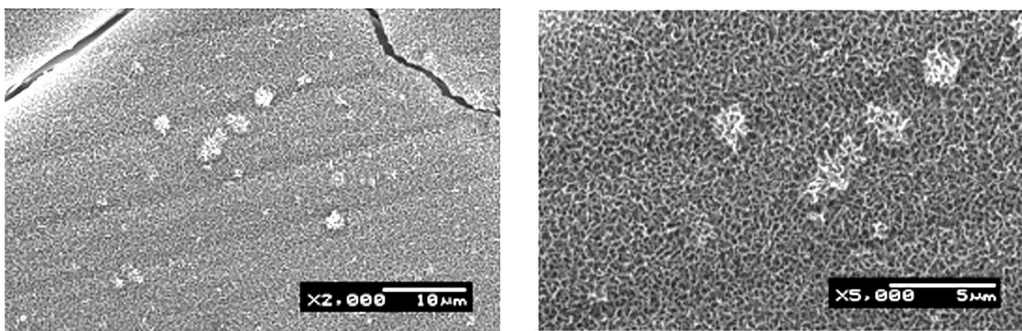
도면3



도면4

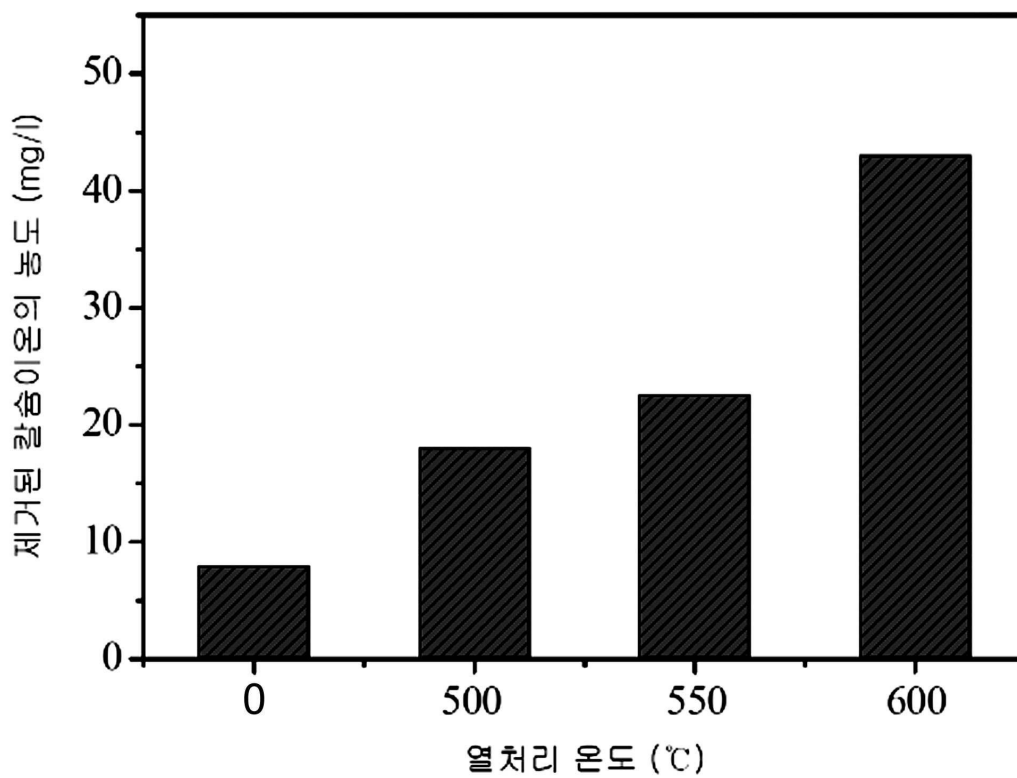


(a)

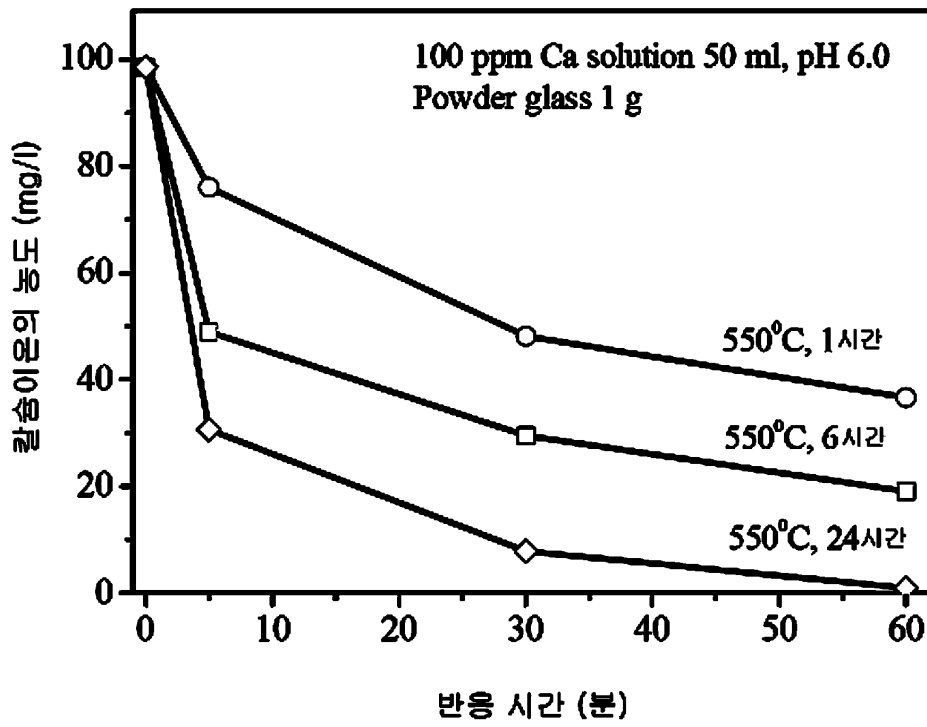


(b)

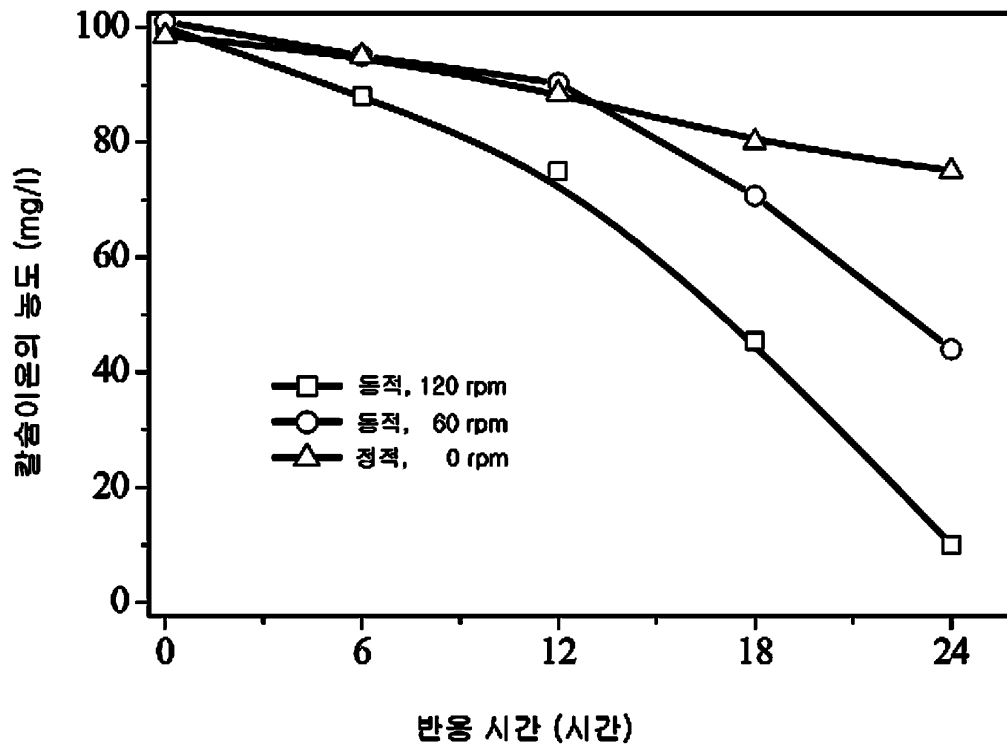
도면5



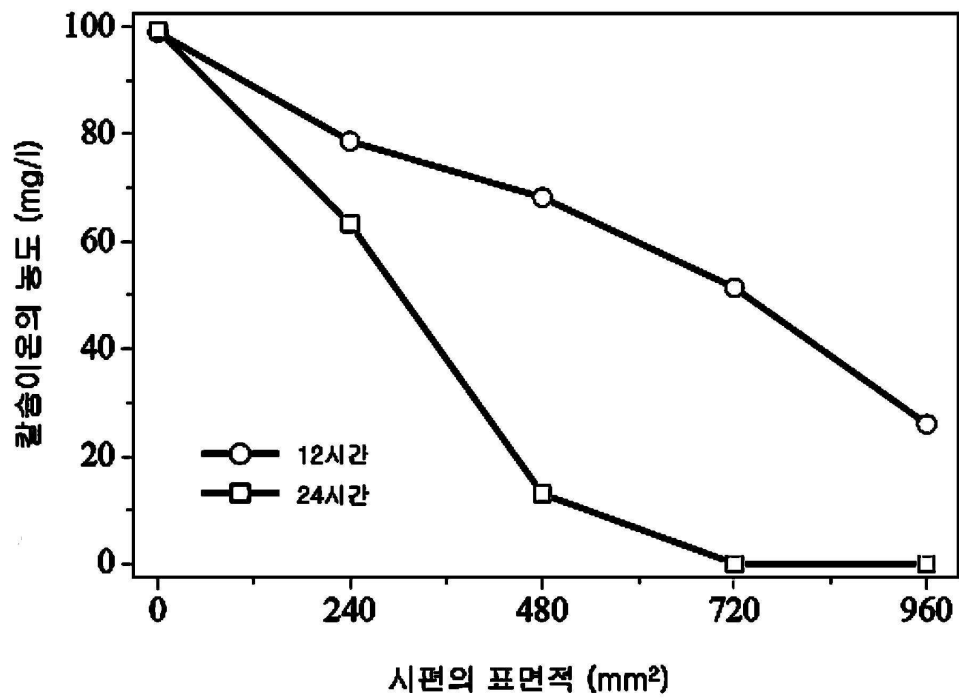
도면6



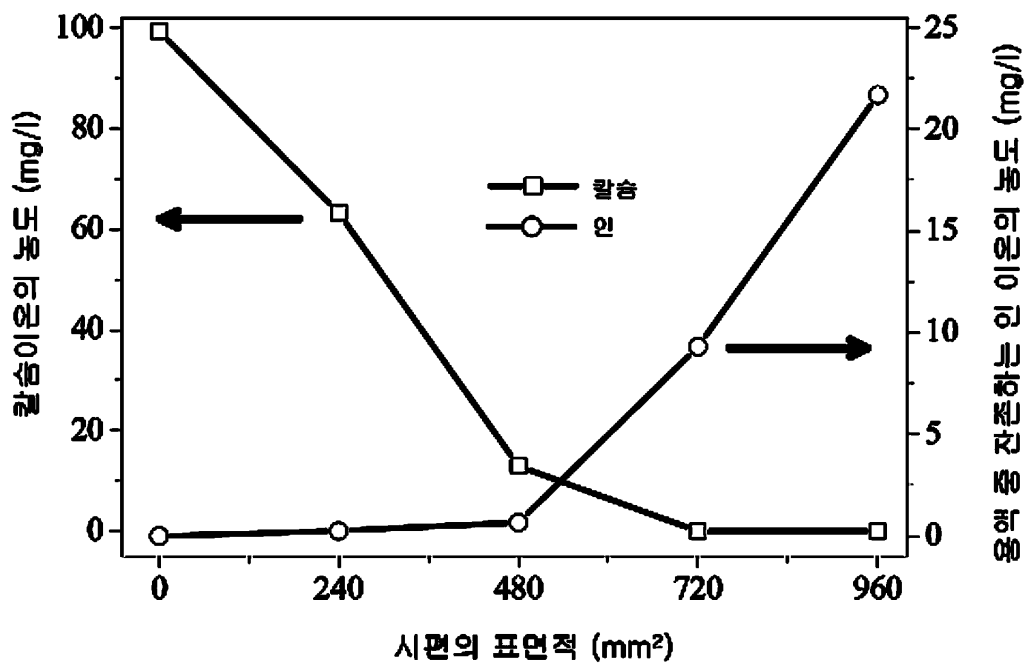
도면7



도면8



도면9



도면10

