

석탄회재를 이용한 HMS의 합성

김송이*, 이지윤*, 김현정*, 안나영*, 로산와글레*, 장현태*

*한서대학교 화학공학과

e-mail: htjang@hanseo.ac.kr

Synthesis of HMS using Fly ash

Song Yee Kim*, Ji Youn Lee*, Hyeon Jeong Kim*,

Roshan Wagle*, Hyun Tae Jang*

*Dept. of Chemical Engineering, Hanseo University

요 약

본 연구에서는 석탄회재를 이용하여 메조 포러스 실리카를 제조하였다. 제조된 메조포러스 실리카는 X-선 회절패턴, TEM, FT-IR을 통하여, HMS특성과 동일하게 나타났으며 결과적으로 메조 포러스 실리카 물성에 가장 영향을 나타내는 것은 반응온도, 시간이며 석탄 회재의 규소용출은 소성온도가 낮을수록 증가하며 규소원에 따라 각기 다른 특성을 나타냄을 합성된 메조포러스 실리카의 물리화학적 특성으로부터 알 수 있었다.

1. 서론

메조포러스를 가지는 입자는 촉매, 크로마토그래피용 충전제, 약물방출용 모체, 광학적 활성을 가지는 물질의 모체로서 사용될 수 있어 많은 관심을 받고 있다. 그 중 실리카의 용도는 시멘트 첨가제에서 화장품까지 매우 넓은 분야에서 각각의 특징에 따라 용도를 달리하여 활용되고 있다. 겔 형태의 비표면적이 큰 실리카는 최근 단열재 및 차음재로 활용되고 있으며, 다공성 실리카의 경우 규칙적인 배열과 일정한 기공을 지니고 있는 실리카의 경우 유효면적이 타 담지체에 비하여 3~10배 이상을 나타내므로 인하여 고기능성 촉매의 담지체로 화용되고 있다. Mobil사에서는 메조포러스 입자에 관한 연구를 발표한 후 규칙적인 기공을 갖는 입자를 제조하기 위하여 여러 가지 방법을 연구 발표 하였다. 형성되는 기공의 크기나 구조를 계면활성제의 종류, 기공 형성에 사용한 주형제의 종류 및 특성에 따라 다양하게 조절가능하다. 이러한 메조기공 물질은 입자, 박막, 막대 혹은 섬유 양으로 제조함으로써 다양

한 기능성을 부여할 수 있다.

전통적으로 자기조립 기술을 바탕으로 메조기공 물질의 합성은 액상반응으로 진행되어 왔다. 계면활성제 혹은 고분자 주형제를 물 혹은 유기 용매에 녹이거나 분산시킨 후 만들고자 하는 물질의 전구체와 함께 용액으로부터 직접 자기조립을 유도시켜 다공성 기공물질을 합성한다. 이러한 액상합성 방법은 자기조립 자체는 빠르게 진행시킬 수 있지만, 입자가 갖는 기공의 규칙적인 배열을 확보하기 위해서는 긴 시간이 필요하다.

본 합성법으로 제조된 메조 포러스 물질은 X-선 회절 패턴, TEM, FT-IR, 질소 흡착등온선 등을 측정하였다. 각 합성변수에 따른 메조 포러스 실리카의 안정성, 결정화도 등 특성을 이용하여 최적합성법을 도출하였다.

본 연구에서는 규칙적인 일정한 배열을 위하여 계면활성제를 사용하며, 규소원으로 각종 규소가 함유된 물질(석탄회재)로부터 수산화나트륨을 이용하여 규소를 용출시켜 이 용액을 이용하여 실리카 합성을 이루므로써 트리에틸올소실리케이트와 같은 고가의

원료를 대치하며, 수열 합성 시간과 온도를 낮추어 경제성을 향상시킬 수 있는 방법을 도출하고자 하였다. 기존에 제시된 HMS를 대상으로 기존의 합성법에서 개량된 합성법을 도출하고자 연구를 수행하였으며, 도출되는 새로운 합성법은 합성시간단축, 합성 온도 저감, 원료비 저감 등을 대상으로 연구를 수행하였다.

2. 실험

2.1 제조법

HMS는 구조배양제를 DDA (DoDecylAmine)을 사용하여 EtOH와 H₂O, HCl을 혼합한 Surfactant를 제조하여 40℃ Water bath에서 1시간 동안 교반시켜 DDA가 완전히 용해된 용액이 되도록 한다. Silicate는 기존방법과는 달리 기존의 실리카원이 아닌 석탄회재에서 NaOH를 이용하여 SiO₂를 추출한 Silicate Solution의 양을 변화시켜 SiO₂의 첨가량을 조절하면서 천천히 한 방울씩 교반시키면서 첨가한다. 그 후 5.25N 농도의 H₂SO₄를 이용하여 pH를 7.87, 8.17, 8.47등으로 적정한다. 그 다음 water bath에서 시간은 3시간 간격으로 그리고 온도조건은 상온~ 80℃까지 변화시켜 교반을 해준다. 일정 시간 교반을 한 후 증류수로 세척을 해준다. 소성은 1℃/min의 속도로 550℃에서 6시간동안 한다. HMS는 다른 메조포러스 실리카에 비해 제조 공정이 비교적 단순하 많은 조건을 변화시켜가며 실험을 할 수 있다. 다음 <표1>과 같이 여러 가지 조건에 변화를 주어 실험 하였다.

13	M1	7.95	25℃	24hr	52.71	161.04	700.91	3.2783	0.5745
14	M2	7.89	25℃	24hr	59.78	145.57	633.59	3.1052	0.4919
15	M3	7.89	25℃	24hr	65.27	165.94	722.27	2.8531	0.5152
16	M1	8.47	25℃	24hr	50.81	132.39	576.24	3.8079	0.5486
17	M2	8.47	25℃	24hr	63.78	121.97	530.86	3.8863	0.5158
18	M3	8.47	25℃	24hr	66.59	86.964	378.51	2.8593	0.2706
19	M2	8.17	40℃	24hr	48.57	172.04	748.8	2.6936	0.5042
20	M2	8.16	40℃	21hr	49.46	203.78	886.96	3.5047	0.7771
21	M2	8.14	40℃	6hr	39.04	166.04	722.68	3.9827	0.7196
22	M2	8.13	40℃	18hr	44.75	201.77	878.18	4.6814	1.0278
23	M2	8.16	40℃	15hr	48.41	273.59	1190.8	3.4047	1.0136
24	M2	8.16	40℃	9hr	51.41	173.12	753.51	3.2763	0.6172
25	M2	8.15	40℃	13hr	53.58	175.94	765.76	2.8692	0.5493
	SiO ₂ M.W.	NaOH M.W.	H ₂ O M.W.	DDA M.W.	EtOH M.W.	HCl M.W.			
M1	2.21	0.84	611.35	1	19.38	0.2			
M2	2.77	1.05	629.03	1	19.38	0.2			
M3	3.6	1.37	655.55	1	19.38	0.2			

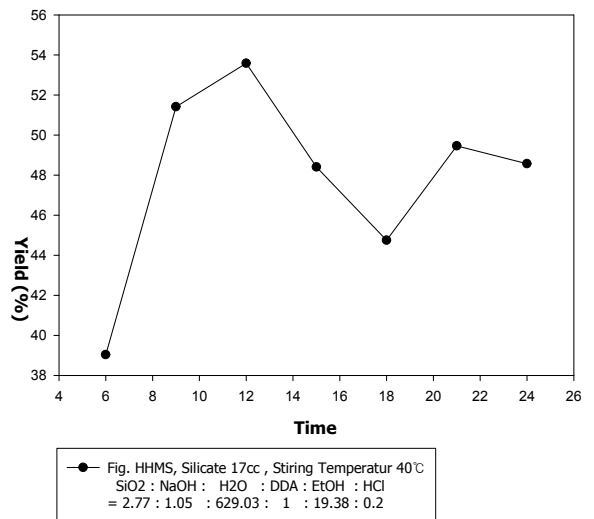
<표 1> HMS의 BET 비표면적, 세공부피, 세공크기

<표 1>에서와 같이 합성온도, pH, SiO₂의 첨가량, 합성시간 등의 조건을 변화시켜가며 실험을 시행하였다. 처음에는 합성시간 이외의 모든 조건을 변화시켜 실험을 BET(비표면적 측정기), FT-IR, X-선 회절분석 측정 결과 합성온도 40℃, pH 8.17, SiO₂ 첨가량 M1의 조건에서 가장 큰 비표면적을 나타내었다. 이 결과를 토대로 위와 같은 조건에서 합성시간은 3, 6, 9, 12, 15, 18, 21, 24hr 씩 3시간의 간격을 두고 실험을 시행하였다. 그 결과 15시간 합성시 가장 큰 비표면적을 나타냄을 알 수 있었다.

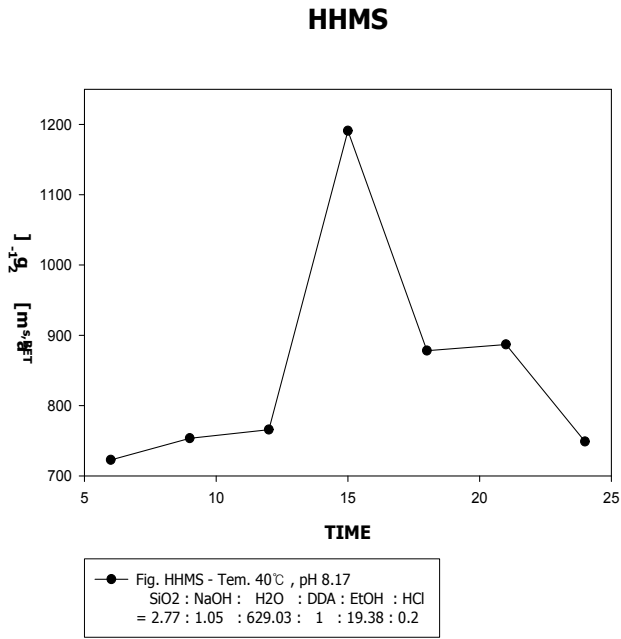
2.2 특성분석

RUN NO.	mixing ratio	pH	synthesis temp.	synthesis time	yield	Vm [cm ³ (STP)g ⁻¹]	S _{BET} [m ² g ⁻¹]	Mean pore diameter [nm]	Total pore volume [cm ³ g ⁻¹]
1	M2	8.18	25℃	24hr	85.76	115.01	500.57	2.6305	0.3292
2	M1	8.17	25℃	24hr	46.12	131.87	573.96	2.8881	0.4144
3	M3	8.16	25℃	24hr	52.89	146.63	638.21	2.7994	0.4466
4	M1	8.15	60℃	24hr	40.00	165.73	721.35	3.758	0.6777
5	M3	8.17	60℃	24hr	49.89	135.92	591.6	3.6349	0.5376
6	M2	8.17	60℃	24hr	49.37	121.47	528.71	3.9782	0.5258
7	M1	8.15	80℃	24hr	48.75	93.93	408.83	4.623	0.4725
8	M2	8.15	80℃	24hr	53.85	330.42	1438.1	4.0049	1.4399
9	M3	8.17	80℃	24hr	53.68	148.19	644.98	4.1312	0.6661
10	M1	8.16	40℃	24hr	41.79	142.53	620.35	3.1713	0.4918
11	M2	8.14	40℃	24hr	52.55	132.85	578.23	2.8045	0.4054
12	M3	8.16	40℃	24hr	45.22	166.1	722.94	2.6647	0.4816

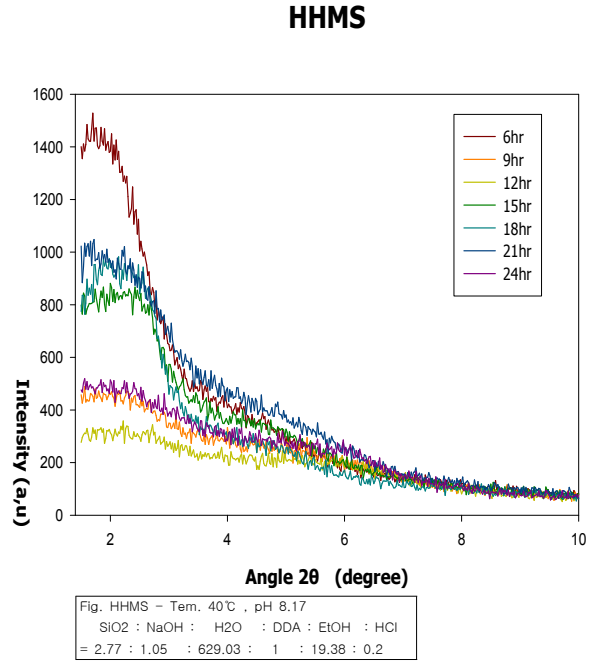
HHMS



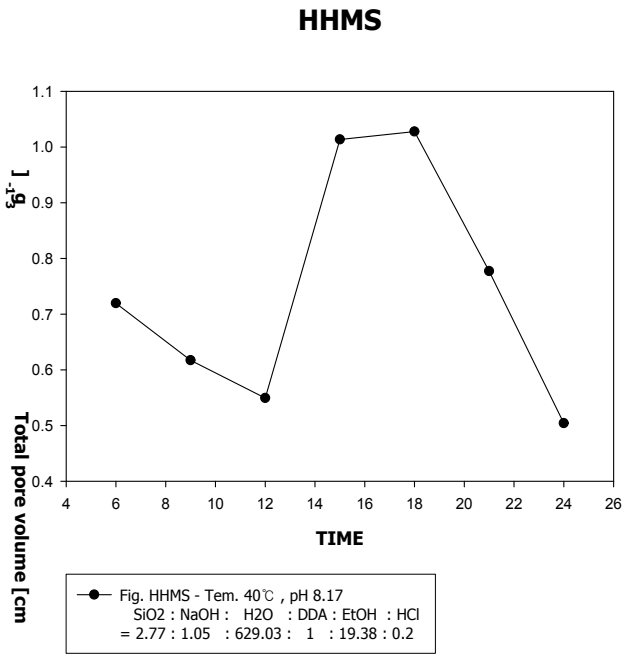
<그림 1> 반응 시간에 따른 수율



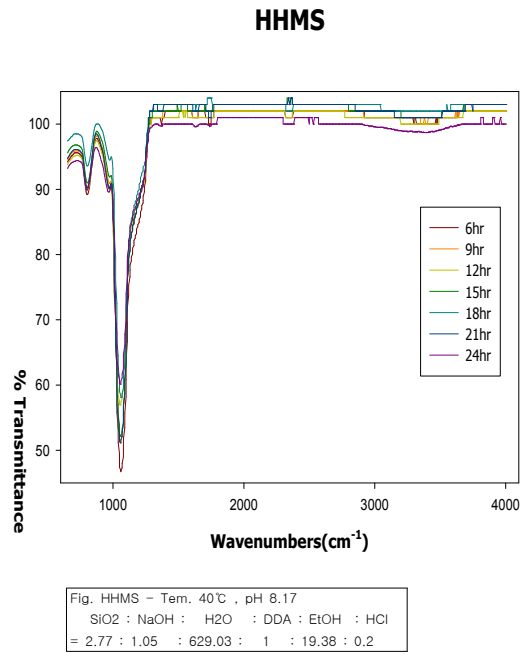
<그림 2> 반응시간에 따른 비표면적 곡선



<그림 3> 반응시간에 따른 X-선 회절패턴



<그림 3> 반응시간에 따른 Total porevolume 곡선



<그림 4> 반응시간에 따른 FT-IR

3. 결과

본 합성법으로 제조된 메조포러스 실리카는 X-선 회절 패턴, TEM, FT-IR, 결과 HMS특성과 동일하게 나타났다. 연구 결과 합성시간, 온도, pH, Silicate의 첨가량에 따른 HMS의 특성을 표면적, 기공분석, XRD회절분석, SEM, TEM의 결과를 이용하여 파악하였으며, 상온에서 석탄회재로부터 규소원을 HMS의 합성이 가능함을 알 수 있었다.

합성공정에 제조된 실리카, 석탄회재의 silicate의 첨가량이 클수록 증가하며, 비표면적의 변화는 반응온도가 높을수록 커짐을 보이며, 규소원에 메조포러스 실리카로부터 알 수 있었다.

참고문헌

- 1) Corma, A., "From Microporous to Mesoporous Molecular Sieve Materials and Their Use in Catalysis," Chem. Rev., 97(6), 2373-2419(1997).
- 2) Roh, H.-., Chang, J.-S. and Park, S.-E., "Synthesis of Mesoporous Silica in Acidic Condition by Solvent Evaporation Method", Korean J. Chem.Eng., 16(3), 331-337(1999)
- 3) J. Bibara, T. A. Naletta, "Regenerable support amine polyol sorbent" , U.S. Patent 5,492,683 (1996)