

生活 廢棄物 燒却材 슬래그를 利用한 메조포러스 실리카 合成 : NaOH 濃度의 影響†

韓요셉 · 鄭鐘訓 · †朴在九

漢陽大學校 資源環境工學科

Synthesis of Mesoporous Silica Using Municipal Solid Waste Incinerator Ash Slag : Influence of NaOH Concentration†

Yosep Han, Jonghoon Jung and †Jaikoo Park

Department of Natural Resources and Environmental Engineering, Hanyang University, Seoul, 133-791, Korea

요 약

생활 폐기물 소각재 슬래그를 출발원료로한 메조포러스 실리카의 합성에 미치는 NaOH 영향에 대해 조사하였다. 기계적 분쇄를 통해 활성화된 소각재 슬래그에 대한 추출 공정은 농도가 다른 NaOH 용액을 이용한 알칼리 처리로 수행하였다. 분쇄시간 그리고 NaOH 용액 농도가 증가 할수록 소각재 슬래그로부터 추출되는 Si 추출량은 증가하였다. 합성된 메조포러스 실리카의 물리적 특성 (기공크기, 비표면적 그리고 총 기공부피)은 BET, SEM, TEM 그리고 small-angle XRD 분석을 통하여 평가하였다. 합성된 메조포러스 실리카는 대략 7 nm 기공크기의 hexagonal 구조를 가진 SBA-15로 판명되었다. NaOH 용액 농도가 증가됨에 따라 합성된 메조포러스 실리카는 비표면적 및 기공 부피도 증가하였다. 반면, 거의 동일한 Si 이온 농도로 제조된 메조포러스 실리카의 경우, 3M NaOH로 제조된 샘플에 비해 4M NaOH로 제조된 샘플의 비표면적 및 기공 부피가 감소하였다. 이는 과량의 Na 이온이 mesophase 형성을 방해하여 미반응되어 남아있는 Si 이온이 합성되어진 mesophase의 벽 두께를 증가시키는 것으로 확인되었다.

주요어 : 소각재 슬래그, 메조포러스 실리카, SBA-15, NaOH

Abstract

It was investigated that effects of NaOH concentration on synthesis of mesoporous materials using municipal solid waste incinerator ash slag (MSWI-ash slag). In order to increase the purity and maximize the amount of extracted Si content the raw MSWI-ash slag was mechanically activated. Extraction of Si from the MSWI-ash slag was carried out by alkali treatment using concentrated NaOH solution, which varied from 1M to 4M. Physical properties (i.e., pore size, specific surface area and total pore volume) of the synthesized mesoporous silica were also evaluated as a function of NaOH concentration via BET, SEM, TEM and small-angle X-ray scattering analyses. Over the entire range of NaOH concentration investigated (i.e., 1-4M), the synthesized mesoporous materials were determined to be SBA-15, which exhibited a hexagonal structure with the pore size of approximately 7 nm. On the other hand, specific surface area and total pore volume increased with NaOH concentration up to 3M while the values decreased at 4M, indicating that the optimal NaOH concentration for the synthesized mesoporous silica was approximately 3M. Further comparison analysis between two conditions (3M versus 4M) showed that the decrease in two physical properties at 4M NaOH concentration was likely due to the potential inhibition by excess Na ions on the formation of mesophase and the consequent increase of pore wall thickness by remaining Si ions.

Key words : MSWI-Ash Slag, Mesoporous Silica, SBA-15, NaOH

† 2009년 12월 1일 접수, 2010년 1월 25일 1차수정
2010년 2월 8일 수리

* E-mail: jkpark@hanyang.ac.kr

1. 서 론

메조포러스 실리카(mesoporous silica)는 수~수십 나노 크기의 기공이 규칙적으로 배열된 물질로서, 환경 유해물질의 흡착제, 촉매지지체 그리고 화학·전기·광학 센서로서 폭 넓게 사용되고 있는 소재로 각광받고 있다.^{1,4)} 최근 메조포러스 실리카의 합성에 관한 연구는 MCM-형 그리고 SBA-형으로 나누어지며, silica 공급원으로서 tetra-alkoxysilane, fumed silica, water glass 그리고 sodium silicate를 주로 사용한다.⁵⁻⁹⁾ 이러한 원료로의 합성방법은 높은 순도와 빠른 반응시간, 안정적인 메조포러스 물질 획득의 장점이 있으나, 합성에 사용되는 전구체 시약인 TEOS 등은 고가인 단점이 있다. 또한, silica 전구체 시약은 독성을 가지며, 취급이 용이하지 않다. 따라서, 이러한 단점을 보완하고자 전구체 시약의 대체 물질로 폐기물을 이용하는 연구가 활발히 진행되고 있다.^{10,11,15-17)}

생활 폐기물 소각재는 소각로의 보급 확대에 따라 소각재의 발생량이 급증하고 있으며, 특히 한국에서는 매년 대략 6×10^6 톤 정도가 발전설비 시설에서 발생하고 있다.¹²⁾ 소각재는 소각에 의한 감량화로 인하여 유해물질이 농축되고 다이옥신 및 중금속 등을 함유함에 따라 소각재의 안정화 및 적정 처리 문제가 발생된다. 현재까지 개발된 방법 중에서 용융(melting)은 가장 안정하고 경제적인 측면에서 운전비가 다소 높지만, 최종산물의 부피가 대략 30~50% 정도 축소됨에 따라 효과적인 방법 중 하나이다. 이 방법은 소각재를 1300-1400°C 온도를 올려 소각재내에 함유하고 있는 유해성 유기물은 완전히 분해시키고, 중금속 성분은 슬래그의 망사 조직내에 고용체를 형성함에 따라 상당히 안정화되며, 그 자체로도 건축재료 등으로 재활용이 가능한 것으로 보고되고 있다.^{13,17)}

특히, 폐기물 중에서 석탄 비산재(coal fly ash)는 일반적으로 포졸란(pozzolanic)특성을 가지고, 실리카(60-70 wt%)와 알루미나(16-20 wt%) 그리고 석영, 물라이트 등의 성분과 함께 전이금속이 미량 함유하고 있어

SBA, MCM 계열의 메조포러스 물질의 출발원료로서 사용되고 있다.¹⁴⁻¹⁶⁾ 그러나 용융 과정을 거친 일반적인 소각재 슬래그(MSWI-ash slag)의 경우 대부분의 연구는 토목·건축재료로서 이용이 편중되어 있어 슬래그의 부가가치 창출을 위한 기능성 재료로서 재활용이 되는 연구가 진행되고 있다.^{19,20)} 소각재 슬래그의 경우도 석탄 비산재와 마찬가지로 높은 알루미노-규산염(alumino-silicate)계의 활성도 높은 유리질로서 생성됨에 따라 Al 및 Si 공급원으로서 활용하고자 연구되고 있으며, 최근 여러 연구들은 NaOH 또는 KOH 용액을 이용하여 제올라이트 합성에 집중되어 있다.^{18,20)} 그러나, 소각재 슬래그를 이용한 메조포러스 실리카의 합성은 거의 이루어지지 않고 있다.

따라서, 본 연구에서는 폐자원인 소각재 슬래그는 산처리 및 mechanical 활성화 처리하여 메조포러스 실리카의 출발원료로 사용하였다. 그리고 NaOH 용액을 이용한 알칼리 처리에 의하여 메조포러스 실리카를 합성을 준비하였다. 합성된 메조포러스 실리카는 BET, SEM, small-angle XRD 그리고 TEM을 통하여 물성평가를 진행하였다. 따라서, 다양한 농도의 NaOH 용액으로 제조된 메조포러스 실리카의 합성 최적 조건을 확인하였으며, 이에 따라 소각재 슬래그를 고기능성 재료인 메조포러스 물질의 출발원료로 가능성에 대하여 평가를 진행하였다.

2. 실험

2.1. 출발원료 및 전처리

본 연구에서 사용된 출발원료는 1300에서의 처리된 생활 폐기물 소각재 슬래그를 사용하였다. 사용된 원료의 기본 물성 및 화학분석을 Table 1에 나타내었다. 화학분석의 결과, 메조포러스 실리카를 제조하기 위하여 필요한 SiO₂의 성분이 전체 성분 중에서 44 wt.%를 차지하고 있으며, Al₂O₃의 성분이 8 wt% 있음을 알 수 있었다.

소각재 슬래그에 포함되어진 여러 불순물을 제거하고

Table 1. Properties and chemical analysis of MSWI-ash slag powder

Material	d _p (μm)	Chemical analysis (wt%)						
		SiO ₂	Na ₂ O	P ₂ O ₅	K ₂ O	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO
MSWI-ash slag	41.9	44.12	3.8	1.4	3.54	8.12	12.31	16.02
		TiO ₂	CuO	ZnO	Rb ₂ O	MgO	ZnO	Ig-loss
		0.74	0.29	0.16	6.20	1.04	0.16	2.1

자 산처리를 하여 전처리를 진행하였다. 산처리는 분말과 2M H₂SO₄(Samchun Pure Chemical, Korea)를 각각 1 : 10의 비율로 혼합하여 교반속도 100 rpm 그리고 반응온도 80°C에서 24시간동안 반응시킨 후, 상등액과 고형물을 분리하였다. 이후, 고형물을 80°C에서 24시간 건조하여 산처리된 소각재 슬래그를 얻을 수 있었다.

건조된 분말을 건식 볼 밀(DS-BALL-700, Dongseo Sci., Korea)을 이용하여 mechanical 활성화 처리하였다. 분쇄 매디아는 직경 5mm의 알루미나 볼을 사용하였으며, 분쇄 매디아 및 시료 충전율은 각각 4 : 3의 비율로 진행하였다. 이 때, 볼 밀의 회전속도는 120 rpm으로 분쇄하여 전처리된 미립의 소각재 슬래그를 얻을 수 있었다.

2.2. 메조포러스 실리카의 합성

전처리된 미분말을 1~4 M 농도로 조절된 NaOH (Samchun Pure Chemical, Korea) 용액을 이용하여 Si 이온을 추출하였다. NaOH 용액을 각각 500 ml 분취한 후, 여기에 전처리된 소각재 슬래그 분말 30 g을 첨가하여, 24시간 동안 90°C에서 교반속도를 200 rpm으로 진행하였다. 이 후, 감압 여과를 통해 침전물을 걸러내어 Si 추출된 용액을 얻을 수 있었다.

P123(M.W.5800, EO₂₀PO₇₀EO₂₀, Aldrich, USA) 4 g을 2M HCl 120 ml에 넣어 35°C에서 교반하여 용해시켰다. 계면활성제, P123이 용해된 용액에 Si 추출된 용액 46 g을 넣어 35°C, 24시간 교반시킨 후 다시 90°C에서 24시간 정치시켜 aging 시켰다.⁹⁾ 생성된 고형물과 여액은 감압 여과를 통해 분리하여 550°C에서 4시간 동안 열처리하여 메조포러스 실리카를 제조하였다.

2.3. 특성평가

출발원료인 소각재 슬래그의 화학분석은 XRF (PW2404, Philips, Netherlands)을 통하여 확인하였다. 전처리 전후 및 분쇄에 의한 소각재 슬래그의 비교는 X선 회절기(D/MAX RINT 2000, Rigaku, Japan)를 통하여 분석하였으며, 합성된 메조포러스 실리카의 기공특성을 확인하고자 소각 산란, small-angle XRD(D/MAX-2500(SWXD), Rigaku, Japan)을 통하여 분석하였다. 시료의 평균 입자크기와 입자크기 분포는 입도분석기 (SALD-2001, Shimadzu, Japan)를 사용하여 측정하였다. 입자의 형상 그리고 입자크기는 SEM(JSM-6330F, JEOL, Japan)를 통하여 확인하였다.

Si 이온 추출량의 분석은 ICP (138 Ultrace, Jobin

Yvon, France)를 통하여 측정하여 확인하였으며, 합성된 메조포러스 실리카의 기공 구조는 TEM (JEM2100F, JEOL, Japan)을 통하여 직접 확인하였다. 또한 비표면적, 평균 기공 크기 그리고 기공 부피는 N₂ 등은 흡착선 (ASAP 2010, Micromeritics, USA)을 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 소각재 슬래그의 XRD 패턴을 나타낸 그래프이다. Fig. 1(A), (B) 그리고 (C)는 각각 순수 실리카, 소각재 슬래그, 그리고 산처리된 소각재 슬래그이다. 본 연구에서 사용된 소각재 슬래그의 경우, 실리카의 패턴과 유사하게 나타났지만 31.6°, 45.4°에서 2개의 Fe 피크 강도가 높게 나타났다. 산처리된 소각재 슬래그(C)의 XRD 패턴의 결과, 실리카 피크 강도는 상대적으로 감소되었으며 Fe 피크 강도 거의 보이지 않았다.

산처리된 소각재 슬래그를 볼 밀을 이용하여 분쇄 처리한 결과는 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2(a)는 입자 크기 분포 곡선이며, 2(b)는 평균 입자 크기 그래프이다. 출발원료인 소각재 슬래그의 입자크기는 41.9 μm이며, 분쇄시간이 증가 할수록 입자의 평균 입도가 감소하였다. 그러나 분쇄시간이 32시간 일 때 3.5 μm에 비해 분쇄시간 64시간의 경우에는 입자 응집으로 인하여 평균 입도가 약 3.8 μm으로 약간 증가한 것을 알 수 있다.

소각재 슬래그의 입자 형상을 직접 확인하고자 SEM을 통하여 알아보았다. Fig. 3는 시간에 따라 분쇄한

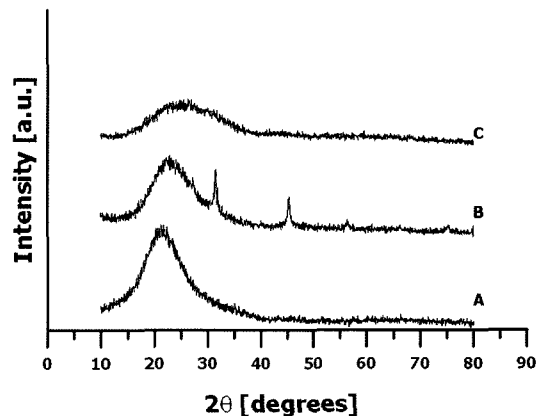


Fig. 1. XRD patterns of melting fly ash slag obtained by acid-treated sample. (A)-pure silica, (B)-MSWI-ash slag and (C)-acid-treated MSWI-ash slag.

입자의 형상의 SEM 사진을 나타냈으며, (a)는 소각재 슬래그, (b) 4시간 분쇄, (c) 32시간 분쇄 그리고 (d)

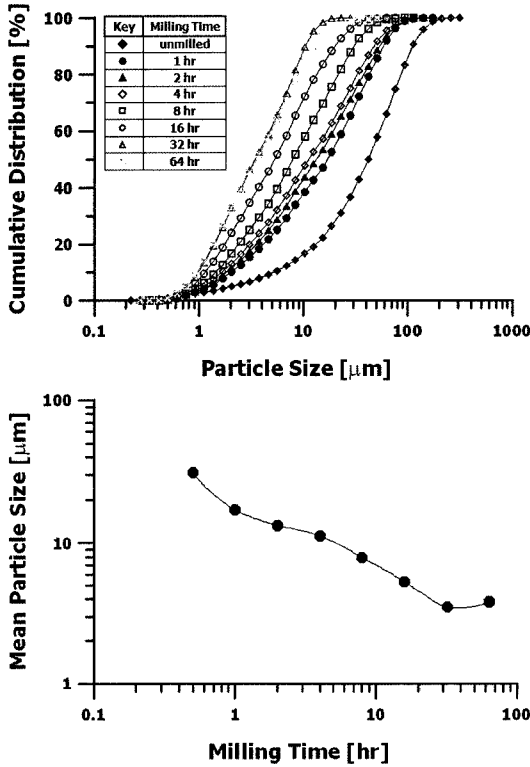


Fig. 2. Particle size distribution(a) and mean particle size(b) of MSWI-ash slag.

64 시간 분쇄한 시료의 SEM 사진이다. 소각재 슬래그의 입자 형상은 판상형 구조를 가지는 것을 확인할 수 있으며, 분쇄시간이 증가함에 따라 입자 크기가 감소하는 것을 확인 할 수 있었다. 그러나 분쇄시간이 64시간인 경우, 입자가 응집(agglomeration)되어 있음을 확인하였다. 이는 건식 조건에서 분쇄할 경우, 수 μm의 미립자들의 표면 에너지가 크게 증가로 인하여 미립 입자들이 서로 응집되어 입자 크기가 상승하는 것으로 판단되어 진다.

소각재 슬래그를 메조포러스 실리카의 출발원료로서 사용하기 때문에 실리카 수율(yield)이 우수하도록 진행 하는 것이 매우 중요하다. 소각재 슬래그 분말을 산처리 및 mechanical 활성화 처리를 진행하여 농도별 NaOH에 따라 추출된 Si 이온 추출량을 분석하였다. 농도별로 제조된 NaOH 용액의 Si 추출량은 Fig. 4에 나타내었다. 전체적으로 NaOH 농도가 증가 할수록, Si 추출량이 증가하였으며, 분쇄시간이 길어질수록 Si 추출량 또한 증가하였다. 분쇄하지 않은 소각재 슬래그의 경우, 1M에서 3M까지 Si 농도가 크게 증가하였지만, 4M에서는 상대적으로 적게 증가하였다. 64시간 분쇄한 소각재 슬래그의 경우, 3M에서 9242 ppm으로 나타났으며, 4M에서는 9823 ppm으로 가장 높게 나타났다. 모든 샘플에서는 1M에서 3M NaOH의 농도까지 Si 추출량이 선형적으로 증가하였지만, 4M NaOH의 경우에는 상대적으로 적게 증가하였다. 따라서, NaOH의 농도가 3M 이상으로는 Si 추출량이 크게 증가하지 않는 것으로 판단된다. 또한, 산처리에 전후에 의한 ICP 분

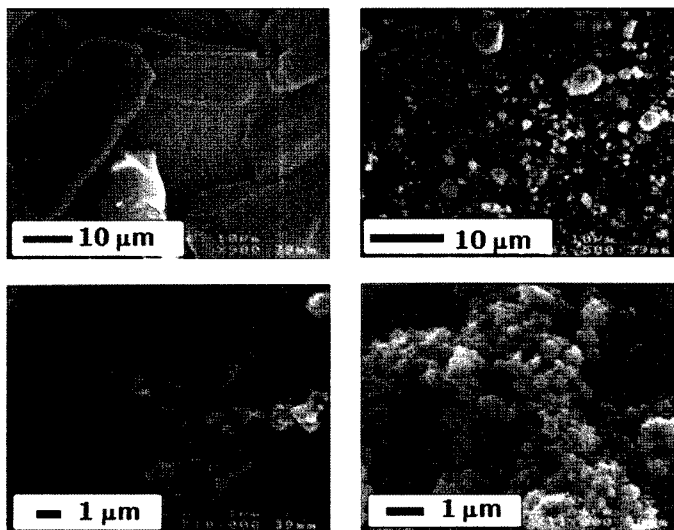


Fig. 3. SEM images of MSWI-ash slag obtained by milling. (a)-unmillied, (b)-4 hr milled, (c)-32 hr milled and (d)-64 hr milled.

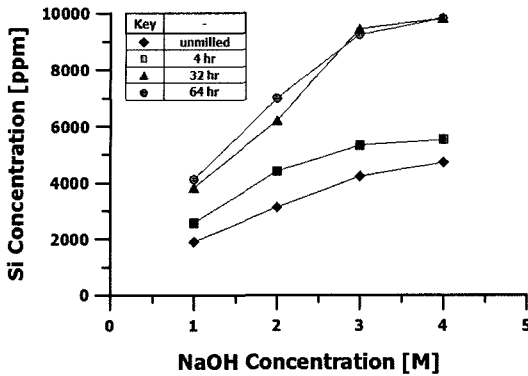


Fig. 4. Effect of NaOH concentration on Si dissolution.

석을 통하여 Si 추출량을 비교하였다. 동일하게 64시간 분쇄를 진행한 산처리하지 않는 소각재 슬래그의 경우, 1-4M NaOH까지 Si 추출 농도는 1472 ppm, 2860 ppm, 4780 ppm 그리고 4174 ppm으로 각각 나타났다. 이에 따라 산처리된 소각재 슬래그의 경우가 Si 추출량이 더 많음을 확인하였다.

따라서, 32시간 이상 분쇄한 소각재 슬래그의 Si 추출량이 크게 증가하는 것으로 나타났다. 일반적으로 mechano-chemical activation은 분쇄 등을 통하여 고체상의 물질 상태에서 화학적 전환, 예를 들면 균열(fracture), 무정형(amorphization) 그리고 화학반응 등을 통하여 표면 에너지를 변화 시킨다. 이 에너지 발생으로 인하여 분쇄하는 동안 고체상에 축적되어 격자 변형(lattice strain)을 증가시키고, 심지어는 다양한 화학적 상전이를 발생시킨다.²¹⁻²³⁾ 따라서, 본 연구에는 분쇄에 의한 소각재 슬래그의 결정상 변화를 알아보고자 XRD 패턴을 측정하여 Fig. 5에 나타내었다. A는 분쇄하지 않는 소각재 슬래그이며, B는 4시간, C는 32시간 그리고 D는 64시간 분쇄한 소각재 슬래그이다. 분쇄시간이 증가 할수록 주 peak의 감소량이 커지고 분쇄시간이 32시간 이후 부터는 peak가 거의 보이지 않았다. 따라서 32시간 이상 분쇄된 소각재 슬래그의 경우 결정구조가 매우 우수하고 규칙적인 구조를 가지는 무정형(amorphization) 상태로 전환되는 것을 보여준다.

이 결과로 인하여, 분쇄를 진행하여 mechanical 활성화 시켰을 때 Fig. 4의 분쇄시간에 따라 달리된 Si 추출 농도에 대하여 일치하는 결과가 나타난 것으로 판단된다. 출발원료인 소각재 슬래그가 mechanical 활성화에 의하여 무정형 상태로의 전환됨에 따라 NaOH를 통하여 추출 공정을 진행하였을 때, 분쇄시간이 32시간 이

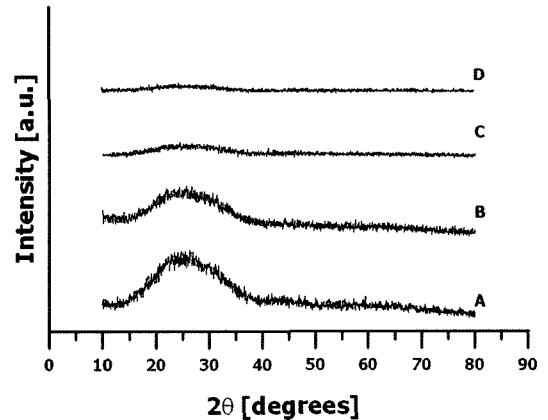


Fig. 5. XRD patterns of different milling time acid-treated MSWI-ash slag. (A)-unmilled, (B)-4 hr milled, (C)-32hr milled and (D)-64 hr milled.

상의 무정형 상태에서 Si 추출량이 현저히 증가 하는 것으로 판단되어 진다. 이에 따라 64시간 분쇄된 소각재 슬래그를 다양한 농도의 NaOH을 이용하여 메조포러스 실리카의 출발원료로서 합성을 진행하였다.

Fig. 6은 다양한 NaOH 농도로 합성된 메조포러스 실리카의 질소 등은 흡착선을 나타내었다. 전체적으로 모든 농도 부분에서 IUPAC에서 실린더형 기공을 갖는 IV형태로 나타났다. 이를 통해 합성된 메조포러스 실리카의 경우, 모든 농도에 관계없이 실린더형 기공을 가지고 있는 것으로 나타났으며, 모든 등온선은 상대압

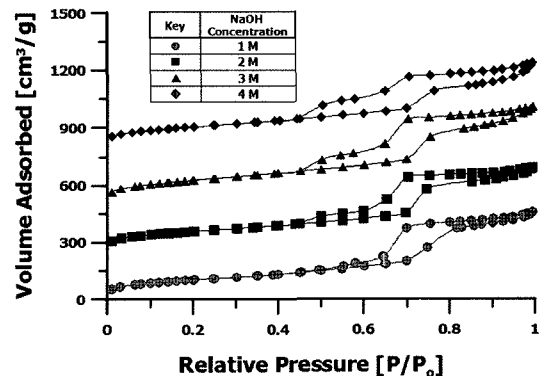


Fig. 6. Nitrogen adsorption-desorption isotherm plots of the calcinated samples synthesized from MSWI-ash slag at various NaOH concentration. The isotherms for samples synthesized at NaOH concentration 1M, 2M, 3M and 4M were offset vertically by 250, 500 and 800 cm³/g STP, respectively.

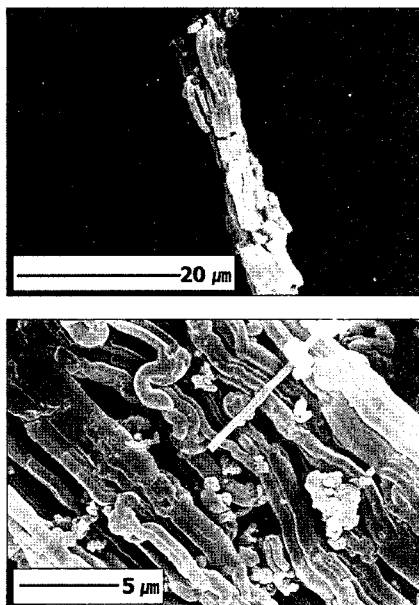


Fig. 7. SEM images of SBA-15-3M, prepared using MSWI-ash slag as the starting material.

0.5에서 1.0에서 hysteresis loop이 크게 나타났다.

Fig. 7은 3M NaOH로 제조된 메조포러스 실리카의 SEM 사진이다. 나노기공물질로서 대표적인 메조포러스 SBA-15의 경우, P123의 고분자를 이용하여 제조한 것으로서 수용액상에서 P123, 계면활성제의 농도변화에 따라 원하는 hexagonal의 나노기공 구조를 제조하게 된다.²⁴⁾ 본 연구에서의 P123의 농도로 인하여 실린더 형태의 구조체가 균집된 형태의 전형적인 메조포러스 SBA-15로서 확인이 되었으며, 이는 질소 등은 흡착선과 일치하게 나타났다. 또한, 합성된 균집체의 크기는 대략 20인 것으로 보여진다. 이에 합성된 메조포러스 실리카는 1M NaOH 용액을 사용한 합성된 경우 SBA-15-1M로 표기하였다.

Fig. 8은 다양한 NaOH 농도로 제조된 메조포러스 실리카의 기공 크기 분포를 보여준다. 또한, 합성된 메조포러스 실리카의 비표면적 및 총 기공 부피의 물리적 특성을 Table 2에 나타내었다. 모든 NaOH 농도 범위 내에서 기공크기는 대략 7nm 정도로 나타났다. 이에 NaOH 농도로 인하여 meso 구조를 형성을 하는데 있어서 기공크기에는 영향을 없는 것으로 나타났다. 그러나, 7nm의 형성은 2M NaOH 샘플에서 가장 많이 형성되었고 SBA-15-3M이상의 샘플에서 부터는 점점 줄어드는 것을 확인할 수 있었다. 기공 크기 분포에 따라

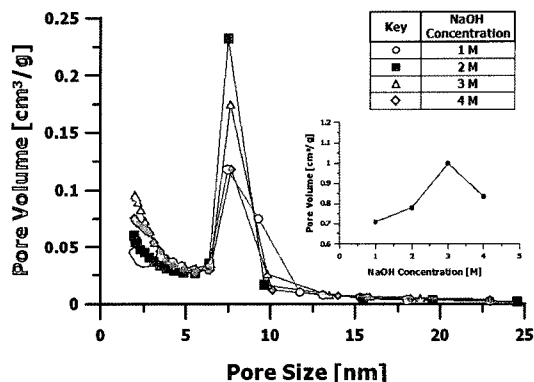


Fig. 8. Pore size distributions of the mesoporous silica prepared in 1M, 2M, 3M and 4M NaOH solutions.

NaOH의 농도에 관계없이 주로 대략 7nm의 기공 크기를 가지는 meso 구조체가 형성되는 것을 확인 하였다. 그러나 SBA-15-1M에서 SBA-15-3M로 NaOH의 농도가 증가 될수록 비표면적 및 총 기공 부피가 약간 증가하는 경향을 나타내었지만, SBA-15-4M의 경우에는 감소하였다.

이에 따라 NaOH 농도가 증가될수록 메조포러스 실리카의 meso 구조가 잘 형성되는 것으로 판단되어지지만, NaOH가 가장 높은 농도인 4M에서는 비표면적 및 총 기공 부피가 떨어짐에 따라 meso 구조의 형성이 더 이상 증가되지 않았다. 따라서, NaOH 농도의 영향에 따라 3M까지는 증가한 후, 고농도인 4M NaOH에서 감소하는 이유를 설명하고자 두 가지의 통하여 평가하고자 하였다.

첫 번째로는 합성된 메조포러스 실리카의 모든 샘플의 Si/Al 비율의 영향을 알아보기로 ICP를 통하여 Si/Al의 비율을 결정하여 Table 2에 나타내었다. 본 연구에서는 NaOH 농도가 증가하여 소각재 슬래그의 Si 추출량이 증가하고 Al의 농도는 큰 변화 없이 거의 일정하게 존재하게 된다. 따라서, Si/Al 비율은 NaOH 농도가 증가됨에 따라 Si/Al의 비율이 증가되고 있는 것이다. NaOH의 농도가 3M까지는 Si/Al 비율이 증가함에 따라 비표면적과 총 기공 부피가 증가하였다. 이것은 기존의 연구와 일치하였는데,²⁹⁾ Al NMR 및 XPS를 통하여 아마도 Al 농도가 많이 존재 할수록 일부분이 Al_xO_y로 치환되어 메조포러스 실리카 표면 위에 존재함에 따라 기공 크기를 변형되게 한다고 보고하였다.²⁵⁾ 따라서, 본 연구에서도 Si/Al 비율이 증가됨에 따라 비표면적 및 총 기공 부피가 증가하였다고 판단된다. 그

Table 2. Physical properties of the synthesized products

Sample	Si/Al ^a	S _{BET} (m ² /g)	Pore size ^b (nm)	Pore volume (cm ³ /g)	d ₁₀₀ (nm)	a _o ^c (nm)	Wall thickness ^d (nm)
SBA-15-1M	28.5	368	7.44	0.709	9.06	10.46	3.02
SBA-15-2M	44.5	393	7.48	0.880	9.18	10.60	3.12
SBA-15-3M	60.1	471	7.64	0.999	9.43	10.89	3.25
SBA-15-4M	62.5	383	7.67	0.834	10.31	11.91	4.24

^aSi/Al ratio determined by ICP

^bCalculated using the Barrett-Joyner-Halenda (BJH) model based on the adsorption branch of the isotherm

^cLattice parameter from XRD using the formula, $a_o = 2d_{100}\sqrt{3}$.

^dPore wall thickness, a_o - pore size.

러나 이 결과는 SBA-15-3M까지는 일치하지만, Si/Al 비율이 가장 높은 SBA-15-4M에서는 오히려 비표면적 및 총 기공 부피가 떨어지는 것으로 나타났다. 이에, SBA-15-4M 합성할 때 Si/Al의 비율 보다는 더 큰 힘이 존재하여 mesophase의 형성을 방해하였다고 판단되어 진다.

플라이 애쉬(fly ash)를 이용하여 메조포러스 실리카를 합성한 최근 연구에는 fly ash : NaOH의 무게비를 1 : 1.2로 혼합하여 용융한 후 사용하였으며, 이 때 용액의 측정된 Na 이온 농도는 41600 ppm 이었다고 보고하였다.^{16,17)} 이에 따라 본 연구에서는 NaOH의 농도별로 제조된 용액의 Na 이온 농도를 측정하여 비교하였다. Na 이온의 농도는 1M 10600 ppm, 2M 28570 ppm, 3M 47050 ppm 그리고 4M일 때 80390 ppm이었다. 3M NaOH에서의 Na 이온 농도가 보고된 Na 이온 농도, 41600 ppm과 유사하게 측정되었다. 그러나, 4M NaOH에서는 3M NaOH에 비해 거의 2배에 이르는 Na 이온 농도가 측정되었다. 일반적으로 전구체 시약에서 Na 이온 농도가 고농도일 경우에는 zeolite의 형성에는 좋지만, Al-MCM-41 메조포러스의 형성에는 방해하는 것으로 알려져 있다.^{26,27)} 또한, Chang 등²⁷⁾은 석탄 비산재를 이용하여 메조포러스 물질을 합성하였는데, mesophase을 형성하였지만 Na 이온이 합성에 영향을 미쳤다고 하였다. 따라서, 최대로 추출된 거의 같은 Si 농도에서의 과량의 Na 이온이 mesophase 형성을 방해한 것으로 추측되어진다.

따라서, NaOH 농도별로 합성된 메조포러스 실리카의 구조적 차이를 확인해보고자 소각 산란을 통하여 d₁₀₀ spacing를 측정하여 기공 벽 두께를 계산하여 Table 2에 나타내었다. SBA-15-1M에서 SBA-15-3M까지의 기공 벽 두께가 거의 차이가 없었으나, SBA-15-4M의 기공 벽 두께가 상대적으로 약간 커진 것을 확인되었다.

기공 벽 두께의 차이를 직접 확인하고자 SBA-15-3M 그리고 SBA-15-4M 샘플의 TEM 촬영하였다. Fig. 9에서는 본 연구에서 제조된 메조포러스 실리카는 전형적인 SBA-15로서 나노 사이즈의 기공이 육각 판상에 규칙적으로 잘 배열되어있음을 확인할 수 있었다. TEM 사진 촬영을 통하여 SBA-15-4M의 샘플에서 기공 벽 두께가 증가한 것으로 판단되었으며, 이에 따라 계산된 기공 벽 두께의 차이인 Table 2의 값과 일치하는 것으로 확인 되었다.

이 결과에 따라, Si 최대 농도인 4M NaOH로 용해시킨 용액에서의 합성된 메조포러스 실리카의 비표면적 및 총 기공 부피가 3M NaOH 이하까지는 증가되는 경향과 다른 감소하는 이유로는 3M NaOH의 농도보다 훨씬 높은 과량의 Na 이온이 mesophase의 형성을 방해하는 것으로 추측된다. 이에 따라 미형성된 Si 이온들이 합성되어진 mesophase 구조체 내의 두께를 증가시킴에 따라 비표면적 및 총 기공부피의 감소가 함께 나타나는 것으로 사료된다. 따라서, 가장 최적의 NaOH 농도 조건은 3M이며, 이 때 Si 이온 추출량이 최대이면서 비표면적 및 기공부피가 가장 높은 메조포러스 실리카 SBA-15를 합성하였다.

4. 결 론

본 연구에서는 소각재 슬래그를 메조포러스 실리카의 출발원료로서 사용하였다. 또한, 소각재 슬래그를 산처리 및 mechanical 활성화 처리하여 다양한 NaOH 농도에 따른 Si 추출 특성을 파악하였으며, NaOH 농도별로 메조포러스 실리카로 합성하여 아래와 같은 결론을 얻을 수 있었다.

Si 추출량은 NaOH 농도의 영향을 받으며, 특히 소각재 슬래그의 분쇄시간이 증가 할수록 Si 추출량이 증

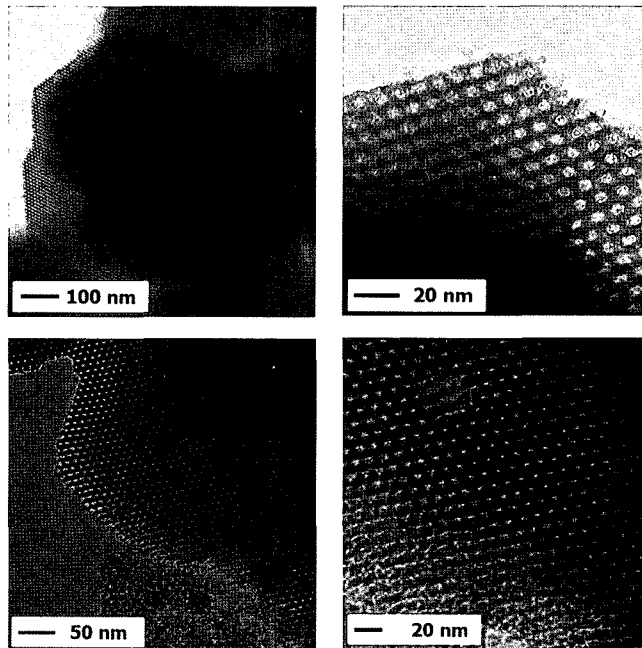


Fig. 9. TEM of images of SBA-15-3M(a) and SBA-15-4M(b), prepared using MSWI-ash slag as the starting material.

가하였는데 이는 출발원료인 소각재 슬래그의 무정형 상태로의 상전이로 인한 것으로 판단된다. 따라서, 불밀을 이용하여 64시간 분쇄된 샘플로서 Si 추출량을 최대로 진행하여 메조포러스 실리카를 합성하였다.

합성된 메조포러스 실리카는 NaOH의 농도에 관계없이 평균 기공 크기 7nm의 hexagonal 구조를 가진 메조포러스 실리카 SBA-15를 합성을 할 수 있었다. 또한, NaOH 농도의 증가에 따라 합성된 메조포러스 실리카의 비표면적 및 총 기공 부피가 증가하였으나, Na 농도가 과량인 4M NaOH에서 합성된 메조포러스 실리카는 비표면적 및 총 기공 부피가 약간 감소하였다. 이는 Si가 일정한 범위내에서 오히려 과량의 Na 이온이 mesophase의 방해하여 미반응하여 남아있는 Si 이온들이 형성되어진 mesophase의 벽 두께를 증가시킴에 따라 비표면적 및 총 기공 부피의 감소를 야기 시킨 것으로 판단되어진다.

이러한 실험 결과로 인하여 소각재 슬래그를 메조포러스 실리카 SBA-15의 출발원료로서 분쇄시간 32시간 이상 그리고 NaOH 농도 3M에서 가장 최적의 조건이라고 판단된다. 이로서, 소각재 슬래그는 경제적이며, 폐기물을 자원화하는 측면에서 친환경적인 소재로서 메조포러스 실리카 SBA-15의 출발원료로서의 적용할 수 있을 것으로 판단된다.

참고문헌

1. C. T. Kresge, et al., 1992: *Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism*, Nature, **359**, pp. 710-712.
2. A. Tarafdar, and P. Pramanik, 2006: *Synthesis of amino-functionalized mesoporous silica-zirconia mixed oxide using sodium silicate and zirconium carbonate complex*, Micropor. Mesopor. Mater., **91**, 221-224, 2006
3. S. Shylesh, et al., 2009: *Catalytic Meerwein-Ponndorf-Verley reductions over mesoporous silica supports: Rational design of hydrophobic mesoporous silica for enhanced stability of aluminum doped mesoporous catalysts*, J. Mol. Catal. A Chem, **301**, pp. 118-126.
4. F. Wang, J. Yang, and K. Wu, 2009: *Mesoporous silica-based electrochemical sensor for sensitive determination of environmental hormone bisphenol*, A. Anal. Chim. Acta, **638**, pp. 23-28.
5. J. Liu, et al., 2007: *Pore size control of mesoporous silicas from mixtures of sodium silicate and TEOS*, Micropor. Mesopor. Mater., **106**, pp. 62-67.
6. M. C. Chao, et al., 2005: *Controlling the crystal morphology of mesoporous silica SBA-1*, Micropor. Mesopor. Mater., **83**, pp. 269-276.
7. S. Habib, et al., 2008: *High catalytic cracking activity of Al-MCM-41 type materials prepared from ZSM-5 zeolite*

- crystals and fumed silica, Appl. Catal. A: Gen, **344**, pp. 61-69.
8. C. Jo, K. Kim, and R. Ryoo, 2009: *Syntheses of high quality KIT-6 and SBA-15 mesoporous silicas using low-cost water glass, through rapid quenching of silicate structure in acidic solution*, Micropor. Mesopor. Mater., **124**, pp. 45-51.
 9. J. Park, J. Park, and H. Shin, 2007: *The preparation of Ag/mesoporous silica by direct silver reduction and Ag/functionalized mesoporous silica by in situ formation of adsorbed silver*, Mater. Lett., **61**, pp. 156-159.
 10. G. Chandrasekar, et al., 2008: *Synthesis of hexagonal and cubic mesoporous silica using power plant bottom ash*, Micropor. Mesopor. Mater., **111**, pp. 455-462.
 11. H. Yu, X. Xue, and D. Huang, 2009: *Synthesis of mesoporous silica materials(MCM-41) from iron ore tailings*, Materials Research Bulletin, **44**, pp. 2112-2115.
 12. D. W. Cha, 1999: *The status of Fly Ash and FGD-Gypsum recycling of KEPCO*, High-performance Concrete International Workshop, Seoul, Korea.
 13. R. Cortez, et al., 1996: *Laboratory scale thermal plasma arc vitrification studies of heavy metal-laden waste*, J. Air Waste Manage. Assoc., **46**, pp. 1075-1080.
 14. M. Halina, et al., 2007: *Processing of mesoporous silica materials (MCM-41) from coal fly ash*, J. Mater. Process. Tech., **186**, pp. 8-13.
 15. M. Halina, et al., 2007: *Non-hydrothermal synthesis of mesoporous materials using sodium silicate from coal fly ash*, Mater. Chem. Phys., **101**, pp. 344-351.
 16. P. Kumar, et al., 2001: *Mesoporous materials prepared using coal fly ash as the silicon and aluminium source*, J. Mater. Chem., **11**, pp. 3285-3290.
 17. K. L. Lin, 2006: *Feasibility study of using brick made from municipal solid waste incinerator fly ash slag*, J. Hazard. Mater., **137**, pp. 1810-1816.
 18. R. Anuwattana, and P. Khummongkol, 2009: *Conventional hydrothermal synthesis of Na-A zeolite from cupola slag and aluminum sludge*, J. Hazard. Mater., **166**, pp. 227-232.
 19. G. Cao, 2004: *Nanostructures & nanomaterials: synthesis, properties & applications*, Imperial College Press, London, Uk.
 20. M. Gross, et al., 2007: *Synthesis of faujasite from coal fly ashes under smooth temperature and pressure conditions: A cost saving process*, Micropor. Mesopor. Mater., **104**, pp. 67-76.
 21. M. M. Ristic, and S. Milosevic, 1998: *Mechanical Activation of Inorganic Materials*, Monographs of SANU, Belgrade, Serbia.
 22. J.F. Fernandez-Bertran, 1999: *Mechanochemistry: an overview*, Pure Appl. Chem., **71**, pp. 581-586.
 23. C. Li, B. Liang, and H. Wang, 2008: *Preparation of synthetic rutile by hydrochloric acid leaching of mechanically activated Panzhihua ilmenite*, Hydrometallurgy, **91**, pp. 121-129.
 24. C. Brinker, et al., 1999: *Evaporation-induced self-assembly: Nanostructures made easy*, Adv. Mater., **11**, pp. 579-585.
 25. M. Gomez-Cazalilla, et al., 2007: *Characterization and acidic properties of Al-SBA-15 materials prepared by post-synthesis alumination of a low-cost ordered mesoporous silica*, J. Solid State Chem., **180**, pp. 1130-1140.
 26. H. Shigemoto, H. Hayashi, and K. Miyaura, 1993: *Selective formation of Na-X zeolite from coal fly ash by fusion with sodium hydroxide prior to hydrothermal reaction*, J. Mater. Sci., **28**, pp. 4781-4786.
 27. H. Chang, et al., 1999: *Conversion of fly ash into mesoporous aluminosilicate*, Ind. Eng. Chem. Res., **38**, pp. 973-977.

韓 요 셉



- 2002년 강원대학교 환경공학과 공학사
 - 2004년 한양대학교 지구환경시스템공학과 공학석사
 - 현재 한양대학교 자원환경공학과 박사과정
-



鄭 鐘 訓

- 2005년 경희대학교 환경학과 공학사
 - 2009년 한양대학교 지구환경시스템공학과 공학석사
-



朴 在 九

- 1981년 한양대학교 자원공학과 공학사
 - 1984년 The Univ. of Tokyo 자원공학과 공학석사
 - 1988년 The Univ. of Tokyo 자원공학과 공학박사
 - 현재 한양대학교 자원환경공학과 교수
-