

Alum 슬러지를 이용한 $AlPO_4$ -계 다공성 물질의 합성

강광철* · 김용호** · 김진만*** · 이철호**** · 이석우*.*.*.†

*공주대학교 그린홈에너지기술연구소, **공주대학교 화학과, ***공주대학교 건축학부, ****공주대학교 화학공학부
(2010년 12월 6일 접수, 2011년 1월 17일 채택)

Synthesis of $AlPO_4$ -type Mesoporous Materials Using Alum Sludge

Kwang Cheol Kang*, Young Ho Kim**, Jin-man Kim***, Choul Ho Lee****, and Seog Woo Rhee*.*.*.†

*Green Home Energy Technology Research Center, Kongju National University, Cheonan 330-717, Korea

**Department of Chemistry, Kongju National University, Kongju 314-701, Korea

***Department of Architecture, Kongju National University, Cheonan 330-717, Korea

****Department of Chemical Engineering, Kongju National University, Cheonan 330-717, Korea

(Received December 6, 2010; Accepted January 17, 2011)

본 연구에서는 정수장의 alum 슬러지로부터 $AlPO_4$ -계 다공성 물질의 합성과정을 규명하고자 가정용 세제, 휴믹산, 아미노산 등과 같은 유기물질을 틀로 사용하여 $Al(OH)_3$ 과 인산으로부터 $AlPO_4$ -계 다공성 물질을 합성하였으며, 600 °C의 공기 중에서 소성을 통하여 틀로 사용한 유기물질을 제거하였다. X-선 회절 분석 결과 합성된 물질은 $AlPO_4$ -계 다공성 물질의 특징적인 패턴을 나타내었으며, 물질의 형태적인 특성은 주사전자현미경을 이용하여 관찰하였다. ^{27}Al MAS NMR 분석을 통하여 Al^{3+} 이온 주변의 화학적 배위환경의 변화를 관찰하였다. 소성 전 물질에는 4배위와 6배위된 Al^{3+} 이온이 함께 존재하지만, 소성 후 물질에서 Al^{3+} 이온은 모두 4배위 환경에 존재하였다. 합성된 고체 내부에 형성된 기공은 BET 비표면적 측정으로 확인하였다. 최종적으로 합성된 물질의 응용으로 공기 중 유해 포름알데히드 제거 실험을 실시하였으며, 포름알데히드 분자가 물질에 존재하는 기공 표면에 흡착됨을 확인하였다. 결론적으로, alum 슬러지로부터 얻어진 $AlPO_4$ -계 다공성 재료를 유해 기체의 흡착 및 제거에 활용할 수 있는 가능성을 제시하였다.

In this study, the formation of $AlPO_4$ -type porous materials from alum sludge was investigated. The materials were synthesized by the reaction of aluminum hydroxide and phosphoric acid with an organic template. Cationic surfactant, natural humic acid, and amino acids were used for the organic template. The residual organic templates were removed by calcination at 600 °C in the air. Powder X-ray diffraction patterns showed the characteristic patterns of the $AlPO_4$ -type porous materials. The morphology of the material was examined using a scanning electron microscopy. The coordination environment of Al^{3+} ion was investigated by ^{27}Al MAS NMR technique. Both tetrahedrally and octahedrally coordinated Al^{3+} ions were found in the as-synthesized samples while all Al^{3+} ions were tetrahedrally coordinated in the calcined products. The development of mesopore in the solid material was confirmed by the measurement of BET specific surface area. Finally, they were used for removal of toxic formaldehyde from the air and the formaldehyde molecules were adsorbed on the surface of pores. In conclusion, $AlPO_4$ -type porous materials from alum sludge might be applicable in the removal of toxic volatile organic compounds from the air.

Keywords: alum sludge, $AlPO_4$, mesoporous materials, surfactant, humic acid

1. 서 론

메조기공 물질(mesoporous materials)은 2~50 nm 정도의 기공(pore)을 가지며, 비표면적이 매우 크고, 다양한 흡착 자리를 가지고 있다. 이와 같은 특성을 갖는 메조기공 물질은 지금까지 다양한 촉매 및 물질 분리에 이용되어 왔다[1,2]. 1990년도 초반까지 대표적인 기공을 갖는 무기물질은 제올라이트였다. 제올라이트는 기공의 크기가 1 nm 이하, 즉 분자 수준이어서 일명 분자체(molecular sieve)라고도

불리며, 알루미늄, 규소 및 산소로 이루어진 골격 구조로 인한 특성과 이온 교환 능력을 가지고 있어 여러 분야에서 다양하게 응용되어 왔다. 예를 들어, 제올라이트를 이용하여 기공의 크기에 적합한 분자들을 선택적으로 흡착하거나 분리할 수 있으며, 고유한 산점(acid site) 및 촉매 활성 물질의 담지를 통하여 석유화학 분야에서 크래킹(cracking), 개질(reforming) 반응 등에 이용되어 왔다[2-4]. 최근에 제올라이트는 나노 수준의 기공을 이용한 각종 나노 물질의 지지체로 활용되고 있다. 하지만 제올라이트의 기공 크기는 상대적으로 작기 때문에 이보다 더 큰 크기의 분자에 대한 응용에는 사용할 수 없어 이 분야의 연구자들은 제올라이트의 특성을 가지며, 보다 큰 기공을

† 교신저자(e-mail: jisarhee@kongju.ac.kr)

갖는 물질을 합성하고자 시도하였다. 1982년, Wilson 등에 의해 일련의 인산 알루미늄, $AlPO_4 \cdot n$ 이 합성되었다. 다양한 종류의 다공성 $AlPO_4 \cdot 5$ 가 얻어졌으며, 열안정성이 매우 우수한 메조기공 물질로 흡수제 또는 촉매 지지체로 사용되었다[5,6]. 초기에는 진사슬 아민을 틀(template)로 사용하여 젤 전구체 반응에 의한 수열합성 방법에 의해 메조기공 물질을 합성하였으며[7,8], 최근에는 다양한 틀과 알루미늄 제공물질을 사용하여 메조기공 물질을 합성하고 있다[9,10]. 1992년, Mobil사의 연구진에 의하여 M41S군(M41S family)이라고 명명된 일련의 메조기공 물질, MCM-41과 MCM-48 등이 합성되었다. 이 물질은 육방 단위세포를 가지며, 투과전자현미경에 의해 벌집 형태의 구조가 뚜렷하게 규명되었다[11].

일반적으로, 계면활성제(surfactant)나 친양쪽성 고분자(amphiphilic polymer)와 같은 유기 분자를 틀로 사용하여 수열 반응을 통해 메조기공 물질들을 합성하였다. 계면활성제나 친양쪽성 고분자는 친수성의 머리 부분과 소수성의 꼬리부분으로 이루어져 있어 수용액 내에서 자기조립(self-assembly)을 통해 다양한 구조의 마이셀(micelle) 또는 액정(liquid crystal) 구조를 이루며, 이렇게 형성된 거대 분자(supramolecule)의 틀을 기반으로 다양한 형태의 메조기공 물질을 합성할 수 있었다[12]. 이와 같이 합성된 메조기공 물질은 현재 촉매, 나노 물질의 지지체, 물질의 흡착 및 분리, 센서 등 다양한 분야에서 응용되고 있다. 이러한 응용을 위해서 중요한 점 중의 하나는 목적에 적합한 기공의 크기 조절과 기공 사이의 구조를 연결하는 것이었다[3].

우리나라 정수사업소에서는 일반적으로 다음의 계통도에 따라 수돗물 정수처리를 한다. 취수구-침사지-취수펌프장-(전)오존처리-착수지/혼화지-침전지-여과지-(후)오존처리-입상활성탄 여과지-정수지-양수장-배수지-수요지 등이 주요 단계이다. 정수장에서 배출수 처리의 대상이 되는 것은 주로 침전지의 배출슬러지와 여과지의 세척배출수로서 그 성분은 원수 중의 대부분의 부유물질과 용해성 물질 및 응집제 등이다. 이들은 대개 무기성분이지만 최근에는 하천의 오탉과 부영양화 등의 진행에 따라 유기물질 함량이 점차 증가하고 있다[13].

정수장의 폐기물은 고체상과 액체상 슬러지로서 주로 정수처리 과정의 침전 및 여세척 과정에서 발생되고 있다. 원수의 불순물을 제거하는 일련의 공정에서 슬러지가 발생된다. 슬러지는 모래, 실트, 용액 속의 유기물, 부유물질, 경도를 유발하는 이온들, 박테리아와 유기체, 생산된 수질을 저하시키는 기타 물질들로 이루어져 있다. 따라서 정수장 슬러지는 처리 방법과 화합물의 종류 및 사용량에 따라서 조성에 다양한 차이가 나타난다[14]. 환경부 자료에 따르면 2008년 국내에서 연간 약 26만톤의 정수장 슬러지가 발생되었다[15]. 일반적인 정수장 alum 슬러지는 무기물로 35~50%의 SiO_2 , 20~30%의 Al_2O_3 을 함유하고 있으며, 15~30%의 강열 감량을 나타낸다. 강열 감량은 열에 의한 질량 감소를 나타내는 것이며, 포함된 유기물의 연소생성물과 물의 이탈로 인한 것이다[16].

본 연구에서는 정수장의 alum 슬러지로부터 $AlPO_4$ -계 다공성 물질의 합성과정을 규명하고 자원으로 활용하고자 가정용 세제, 휴믹산(humic acid), 아미노산 등과 같은 유기물질을 틀로 사용하여 $Al(OH)_3$ 과 인산으로부터 $AlPO_4$ -계 다공성 물질을 합성하였다. 합성된 $AlPO_4$ -계 메조기공 물질을 600 °C의 공기 중에서 소성시켜 틀로 사용한 유기물을 제거하여 다공성 구조를 형성시켜 유해 기체(HCHO)에 대한 흡착 재료의 응용성을 확인하였다. 정수 슬러지로부터 합성된 $AlPO_4$ -계 메조기공 물질을 친환경 건축 마감재로 활용하기 위한 재료의 특성 규명 연구로서 실내공기 중의 휘발성 유기화합물(volatle organic compound, VOC) 중의 하나인 포름알데히드에 대한 흡착 및 제거 능력을 평가하

여 폐자원의 재활용 가능성을 살펴보았다.

2. 실험

2.1. 시약

본 실험에 사용한 시약은 Sigma-Aldrich Chemical Co. (MO, USA), Junsei Chemical Co. (Japan)에서 구입하였으며, 모두 시약급 제품으로 추가적인 정제 없이 사용하였다.

2.2. 정수장 Alum 슬러지를 이용한 $AlPO_4$ -계 메조기공 물질의 합성

증류수 100 mL에 10 g의 정수장 alum 슬러지를 넣은 후 실온에서 자기교반하면서 H_3PO_4 (85%, Junsei Chemical Co.) 2.7 mL를 천천히 주입하였다. 얻어진 젤을 110 °C에서 3 h 동안 자기교반하였다. 생성된 고체를 여과하여 증류수로 세척한 후, 60 °C에서 24 h 건조하였다.

2.3. 유기물질 틀을 사용한 $AlPO_4$ -계 메조기공 물질의 합성

증류수 200 mL에 3.2 g의 $Al(OH)_3$ 을 넣은 후 실온에서 자기교반하면서 H_3PO_4 4.4 mL를 천천히 주입하였다. 얻어진 젤을 60 °C에서 3 h 동안 자기교반하였다. 적절한 양의 유기물질 틀(4.0 g의 가정용 양이온 세제, 2.27 g의 휴믹산 소듐염, 42 mmol의 alanine, 60 mmol의 glycine)을 첨가한 후, 60 °C에서 3 h 더 반응시킨 후, 온도를 높여 120 °C에서 72 h 동안 환류시켰다. 생성된 고체를 여과하여 증류수로 세척한 후, 60 °C에서 24 h 건조하였다.

2.4. 물리화학적 분석

합성된 물질의 X-선 회절분석은 X'Pert PRO MRD diffractometer (PANAnalytical, Netherlands)를 이용하여 $Cu K\alpha$ 파장의 4 kV, 35 mA의 흑연 단색화 장치를 이용하여 $2\theta = 4^\circ/\text{min}$ 스캔속도로 $5 \sim 70^\circ$ 까지 측정하였다. 합성된 물질의 형태는 SEM (scanning electron microscope) (Carl Zeiss LEO-1530, Germany)를 이용하여 Pt 코팅 후 20 kV에서 측정하였다. 합성된 물질을 202 °C에서 잔류압력을 10^{-3} torr 이하로 유지한 상태로 약 12 h 동안 탈기시킨 후, ASAP 2020 (Micromeritics Instrument Co., GA, USA)을 이용하여 -196 °C에서 상대압력에 따른 질소기체의 흡착·탈착량을 측정하였다. 흡착 등온선은 비표면적을 계산하기 위한 자료로 사용하였다. ^{27}Al MAS NMR 분석은 KAIST 공동실험실습관의 Bruker Avance 400 WB 기기(Germany)를 이용하였다. 아주 미세하게 분쇄된 분말시료를 4 mm 지르코니아 튜브에 담아 자장과 54.7°의 각을 유지한 채, 12 kHz의 로터 속도로 공명주파수 104.229 MHz에서 분석하였다. 스펙트럼의 화학적 이동값은 1.0 M $Al(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 수용액을 기준점(0.0 ppm)으로 삼았다.

2.5. HCHO 흡착 실험

60 L 용기에 합성된 물질 각 2.0 g을 넣고, 기체상의 포름알데히드를 6.5 mg/L (ppm)이 되도록 넣은 후, 시간에 따른 포름알데히드의 농도 변화를 10일 동안 24 h 간격으로 XP-308B 포름알데히드 측정기(New Cosmos, Japan)를 이용하여 측정하였다. 합성된 물질을 포함하지 않는 조건에서의 반복실험의 결과를 대조실험으로 삼았다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 합성된 다공성 물질의 특성 분석

자연에 존재하는 유기물질을 틀로 사용하여 정수장 alum 슬러지와

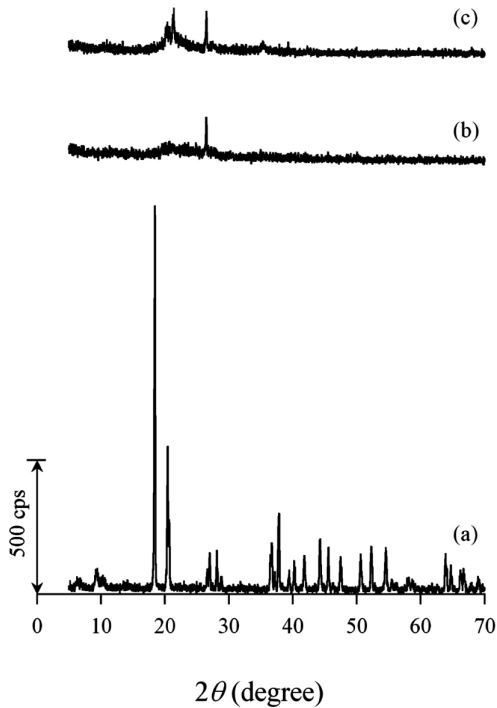


Figure 1. XRD patterns of (a) Al(OH)₃, (b) AlPO₄-type material synthesized with alum sludge and phosphoric acid, and (c) its calcined product.

인산으로부터 합성된 AlPO₄-계 물질의 제조과정을 규명하기 위하여 가정용 세제, 아미노산, 휴믹산 등을 유기물질 틀로 사용하여 Al(OH)₃로부터 합성된 AlPO₄-계 물질의 분말 XRD 결과를 Figures 1과 2에 나타내었다. 관찰된 XRD 패턴은 Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS)의 데이터베이스에 등록된 합성 AlPO₄ (JCPDS card No. 34-151) 또는 수화 AlPO₄과 많은 피크들이 일치하였다(JCPDS card No. 10-0423, 25-0018, 33-32, 33-0033, 34-151).

Figure 1(a)에 반응에 사용한 Al(OH)₃의 패턴을 기준으로 나타내었다. Figure 1(b)는 유기물질을 포함하는 정수장 alum 슬러지에 인산을 처리한 후 수열반응으로부터 합성된 AlPO₄-계 물질의 XRD 패턴을 나타낸 것으로 결정성은 매우 약하게 합성되었으며, 2θ가 25.46°, 26.48°에서 AlPO₄-계 형태의 물질임을 확인할 수 있었다[17]. Figure 1(c)는 합성된 AlPO₄-계 물질을 600 °C에서 소성한 것으로 결정성은 다소 좋아졌지만 구조적인 변화는 크게 일어나지 않은 것을 알 수 있다.

Figure 2에 유기물질을 틀로 사용하여 Al(OH)₃로부터 얻어진 물질을 600 °C에서 소성한 물질의 패턴을 나타내었다. 유기물질을 사용하지 않은 상태에서 합성한 물질(Figure 2(a))과 알라닌(Figure 2(d)), 글라이신(Figure 2(e))을 유기물질 틀로 사용하여 합성한 물질의 구조가 유사하며, 가정용 양이온 세제(Figure 2(b)), 휴믹산(Figure 2(c))을 유기물질 틀로 사용하여 합성한 물질의 구조가 유사한 것을 알 수 있다. Berlinite (JCPDS card No. 10-0423) 형태의 물질이 형성되어 소성에 의해 유기물질이 분해되면서 AlPO₄형태로 반응이 진행된 것으로 판단된다.

SEM으로 관찰한 합성된 AlPO₄-계 물질들의 형태를 Figures 3과 4에 나타내었다. 유기물질을 포함하는 정수장 alum 슬러지와 인산으로부터 합성된 AlPO₄-계 물질의 소성 전(Figure 3(a)), 소성 후(Figure 3(b))의 형태는 큰 차이가 없이 모두 판상(platet) 형태의 슬릿들로 이루어져

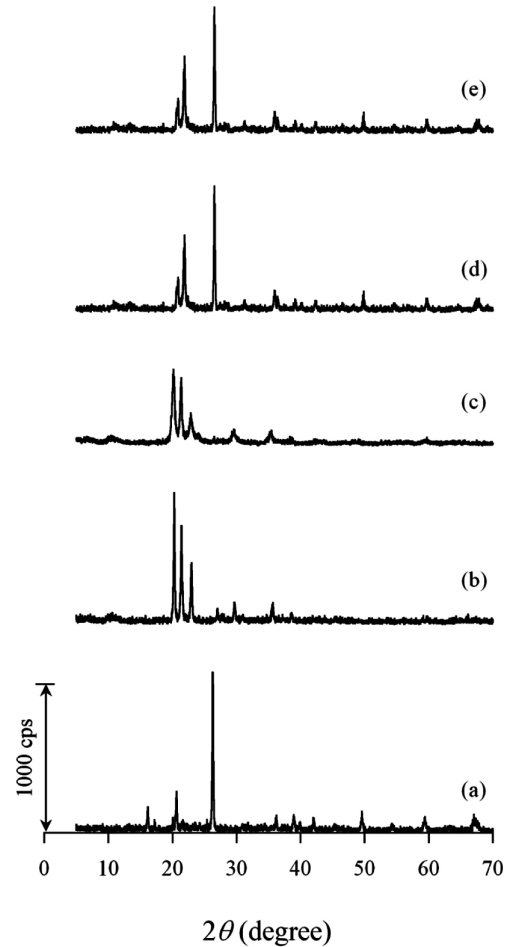


Figure 2. XRD patterns of calcined products (600 °C) of AlPO₄-type materials synthesized with Al(OH)₃ and phosphoric acid (a) without template, (b) with cationic detergent, (c) with humic acid, (d) with alanine, and (e) with glycine.

Table 1. Surface Area Data of AlPO₄-type Materials

Sample	Condition	BET surface area (m ² /g)
Synthesized using alum sludge	Before calcination	37.6
	After calcination	99.2
Synthesized using Al(OH) ₃ with humic acid	Before calcination	78.6
	After calcination	79.2
Synthesized using Al(OH) ₃ with detergent	Before calcination	27.1
	After calcination	44.9

있음을 알 수 있다.

다양한 유기물질을 틀로 사용하여 합성한 물질을 600 °C에서 소성하여 얻어진 생성물의 SEM 이미지를 Figure 4에 나타내었다. 가정용 세제를 사용하여 합성된 다공성 물질(Figure 4(a))은 덩어리진 형태로 되어 있는 반면, 다른 유기물질을 틀로 사용하여 합성한 다공성 AlPO₄-계 물질들은 분말형태로 되어 있다.

Table 1에 합성된 다공성 AlPO₄ 물질들의 비표면적을 나타내었다. 열처리를 통하여 물질의 비표면적은 증가되는 것을 관찰하였다. 정수장 alum 슬러지를 원료물질로 사용하여 합성한 다공성 AlPO₄ 물질의 경우

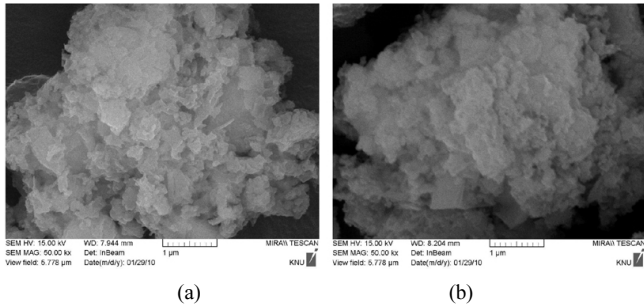


Figure 3. SEM images of (a) AlPO₄-type material synthesized with alum sludge and phosphoric acid, and (b) its calcined product.

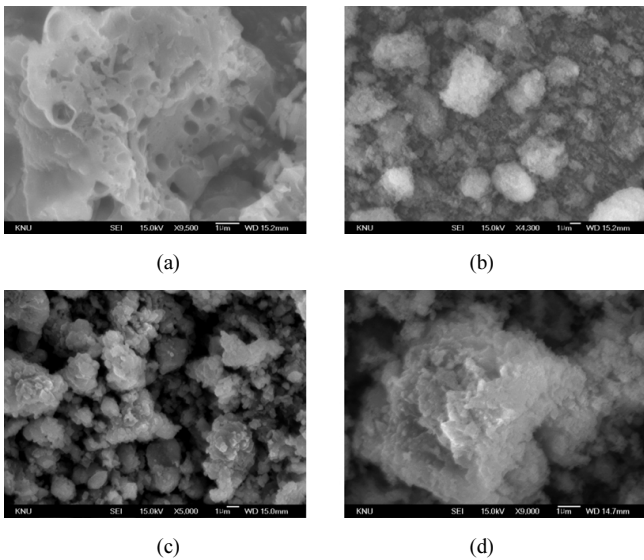


Figure 4. SEM images of calcined products (600 °C) of AlPO₄-type materials synthesized with Al(OH)₃ and phosphoric acid with (a) cationic detergent, (b) humic acid, (c) alanine, and (d) glycine.

비표면적은 소성 전 37.6 m²/g에서 소성 후 99.2 m²/g로 증가하였다. 가정용 세제를 이용하여 제조한 물질은 소성 전 27.1 m²/g에서 소성 후 44.9 m²/g로 정수장 alum 슬러지의 결과와 유사한 양상으로 증가하였다. 하지만 휴믹산을 이용하여 제조한 물질은 소성 전과 후에 비표면적의 변화가 거의 없었다(소성 전 78.6 m²/g; 소성 후 79.2 m²/g).

²⁷Al MAS NMR 분석을 통하여 Al의 배위환경을 알 수 있다. 합성한 다공성 AlPO₄-계 물질에 대하여 얻어진 ²⁷Al MAS NMR 스펙트럼을 Figure 5에 나타내었다. 정수장 alum 슬러지를 이용하여 제조한 물질의 소성 전 스펙트럼(Figure 5(a))에 두 개의 피크와 한 개의 약한 shoulder가 나타나 있다. 39.5 ppm을 중심으로 하는 피크는 인산으로부터 네 개의 산소에 의해 배워진 4배위 환경의 Al로 인한 것이며, 5.3 ppm을 중심으로 하는 피크와 -13.8 ppm을 중심으로 하는 shoulder는 인산으로부터 산소와 수화된 물 또는 수산화이온에 의해 배워진 6배위 환경의 Al로 인한 것이다. 소성으로 인하여 Al은 39.5 ppm을 중심으로 하는 한 개의 강한 피크를 나타내는데(Figure 5(b)) 이는 모든 Al이 4배위 환경으로 전환되었음을 의미한다. -11.2 ppm의 약한 shoulder는 공기 중에 존재하는 물을 흡수하여 (AlO₄(OH)₂) 단위의 6배위 환경으로 일부 전환되기 때문이다. 가정용 세제를 이용하여 제조한 물질의 스펙트럼은 화학적 이동값이 약간 차이가 있을 뿐 소성 전(Figure 5(e))과 소성 후(Figure 5(f)) 모두 정수장 alum 슬러지를 이용하여 제

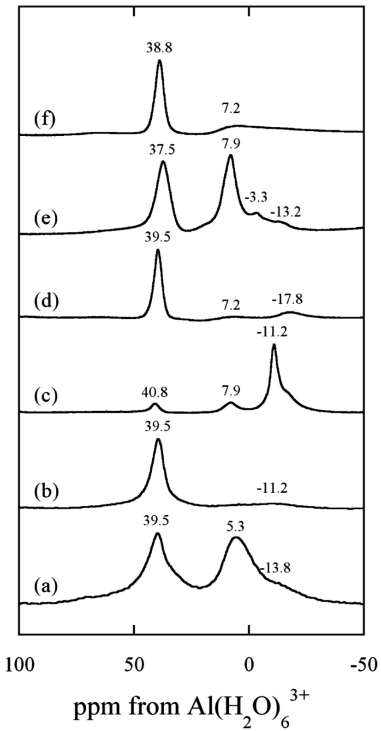


Figure 5. ²⁷Al MAS spectra of AlPO₄-type materials (a) synthesized with alum sludge and phosphoric acid and (b) its calcined product, (c) synthesized with Al(OH)₃ and phosphoric acid with humic acid and (d) its calcined product, (e) synthesized with Al(OH)₃ and phosphoric acid with cationic detergent and (f) its calcined product.

조한 물질과 유사한 양상을 나타내었다. 반면 휴믹산을 이용하여 제조한 물질의 스펙트럼은 이들과 다른 양상을 나타내었다. 소성 전(Figure 5(c)) 고체에 존재하는 Al은 대부분 6배위 환경(7.9 ppm 및 -11.2 ppm에 나타난 피크)으로 존재하며, 일부 Al만이 4배위 환경(40.8 ppm)으로 존재하였다. 소성 후(Figure 5(c)) 모든 Al은 4배위 환경으로 전환되었음을 알 수 있다[18-21].

3.2. 포름알데히드 흡착 실험

합성된 다공성 AlPO₄-계 물질을 이용하여 포름알데히드 흡착 실험을 실시하였으며, 그 결과를 Figure 6에 나타내었다. Figure 6(a)에 나타난 것과 같이 정수장 alum 슬러지를 이용하여 합성한 후 소성시킨 다공성 AlPO₄-계 물질의 경우 가장 빠른 속도로 포름알데히드를 흡착하였으며, 결과적으로 동일한 시간 동안 가장 많이 흡착하였다(4.01 ppm). 가정용 세제를 이용하여 합성한 물질의 경우 소성 전(Figure 6(c))보다 소성 후(Figure 6(d))의 경우가 훨씬 빠른 속도로 포름알데히드를 흡착하였다. 결과적으로 비표면적이 큰 다공성 AlPO₄-계 물질이 가장 빠른 속도로 포름알데히드를 흡착하였다. 따라서 흡착제의 비표면적이 포름알데히드의 흡착에 대한 중요한 인자로 작용하였다.

정수 슬러지에 인산을 처리한 후 수열반응으로 합성한 다공성 물질 및 유기물 틀과 Al(OH)₃ 및 인산을 이용하여 수열반응으로 합성한 다공성 물질은 실내 공기 오염물질인 포름알데히드를 흡착하는 능력을 나타내는 것을 알 수 있었다. 이와 같은 다공성 물질을 건축 자재 등에 사용하면 실내 공기 오염물질에 대한 제거 효과를 얻을 수 있을 것으로 판단된다.

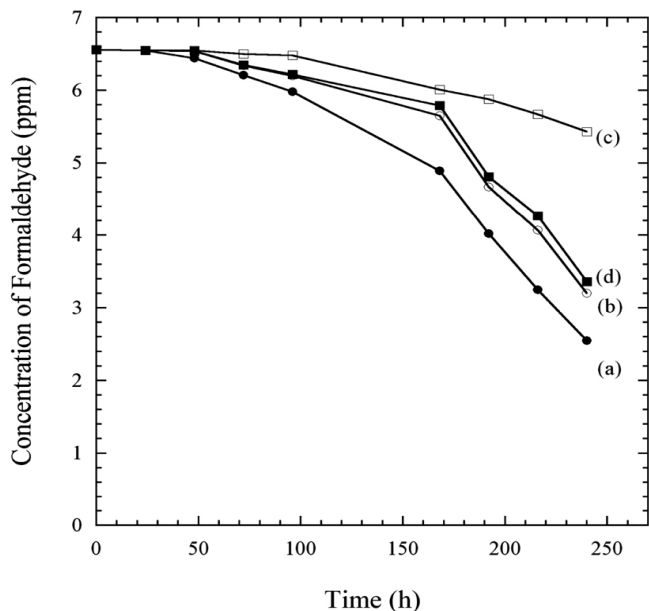


Figure 6. Adsorption isotherm of formaldehyde on (a) calcined product of AlPO₄-type material synthesized with alum sludge and phosphoric acid, (b) AlPO₄-type material synthesized with Al(OH)₃ and phosphoric acid with humic acid, (c) AlPO₄-type material synthesized with Al(OH)₃ and phosphoric acid with cationic detergent and (d) its calcined product.

4. 결 론

가정용 세제, 휴믹산, 아미노산 등의 유기물을 틀로 이용하여 AlPO₄-계 다공성 물질을 합성하였다. 합성된 물질의 주요 상은 AlPO₄-계 다공성 메조기공 물질임을 확인하였으며, 물질에 기공이 형성된 것을 확인할 수 있었다. 이를 근거로 정수장 alum 슬러지와 인산의 수열반응에 의해 합성된 물질은 슬러지에 포함된 다양한 유기물을 틀로 형성된 AlPO₄-계 다공성 메조기공 물질로 판단된다. 합성된 다공성 물질은 실내 환경과 같이 낮은 농도의 기체 상태의 포름알데히드에 대한 우수한 흡착능력을 나타내었다. 따라서 합성된 AlPO₄-계 다공성 물질이 포름알데히드에 대한 흡착제로의 가능성을 제시할 수 있으며, 건축 자재의 마감재로 사용할 경우 오랜 동안 포름알데히드를 흡착하여 실내 공기질의 개선에 효과가 있을 것으로 판단된다.

감 사

이 논문은 2010년도 교육과학기술부의 재원으로 한국연구재단의 대학중점연구소 지원사업(2010-0028289)과 중소기업청 산학연 공동기술개발사업(000443710110)의 지원으로 수행된 연구이며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. J. Čejka and S. Mintova, *Catal. Rev.*, **49**, 457 (2007).
2. B. K. Choi, D. S. So, S. K. Kang, S. E. Park, J. S. Chang, and J. S. Hwang, *Prospect. Ind. Chem.*, **6**, 37 (2003).
3. Y. Ma, W. Tong, H. Zhou, and S. L. Suib, *Micropor. Mesopor. Mat.*, **37**, 243 (2000).
4. X. S. Zhao, G. Q. Lu, and G. J. Millar, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **35**, 2075 (1996).
5. S. T. Wilson, B. M. Lok, C. A. Messina, T. R. Cannan, and E. M. Flanigen, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 1146 (1982).
6. Y. Wan, C. D. Williams, J. J. Cox, and C. V. A. Duke, *Green Chem.*, **1**, 169 (1999).
7. M. E. Davis and R. F. Lobo, *Chem. Mater.*, **4**, 756 (1992).
8. I. Braun, G. Schulz-Ekloff, D. Wöhrle, and W. Lautenschläger, *Micropor. Mesopor. Mat.*, **23**, 79 (1998).
9. J. H. Park, S. H. Park, and S. H. Jhung, *J. Kor. Chem. Soc.*, **53**, 553 (2009).
10. B. V. S. Kumar, K. Byrappa, K. M. L. Rai, M. K. Devaraju, M. S. V. Kumar, and C. Ranganathaiah, *Ind. J. Chem.*, **46A**, 86 (2007).
11. C. S. Cundy and P. A. Cox, *Chem. Rev.*, **103**, 663 (2003).
12. J. M. Kim, Y. Sakamoto, Y. K. Hwang, Y.-U. Kwon, O. Terasaki, S.-E. Park, and G. D. Stucky, *J. Phys. Chem. B*, **106**, 2552 (2002).
13. Seoul Development Institute, Study on the treatment and disposal of alum sludge from drinking water treatment plants, 7, Seoul (1997).
14. J.-T. Jeong, B.-H. Lee, and K.-H. Lee, *J. Kor. Soc. Civil Eng.*, **20**, 583 (2000).
15. Ministry of Environment, Republic of Korea, 2008 Annual report for production and treatment of waste, 61, Seoul (2009).
16. Ministry of Land, Transport and Maritime Affairs, Republic of Korea, Development of technology for small- and midium-scale package system of alum sludge, 54, Seoul (2004).
17. F. Fan, Z. Feng, K. Sun, M. Guo, Q. Guo, Y. Song, W. Li, and C. Li, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **48**, 8743 (2009).
18. P. Feng, Y. Xia, J. Feng, X. Bu, and G. D. Stucky, *Chem. Commun.*, 949 (1997).
19. C. Schott-Darie, J. Patarin, Y. LeGoff, H. Kessler, and E. Benazzi, *Microporous Mater.*, **3**, 123 (1994).
20. A. Tuel, S. Caldarelli, A. Meden, L. B. McCusker, C. Baerlocher, A. Ristic, N. Rajic, G. Mali, and V. Kaucic, *J. Phys. Chem. B*, **104**, 5697 (2000).
21. L. B. Alemany, H. K. C. Timken, and I. D. Johnson, *J. Magn. Reson.*, **80**, 427 (1988).