

**(19) 대한민국특허청(KR)**
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0016527

(43) 공개일자 2020년02월17일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C01B 33/12 (2006.01) *B01D 53/02* (2006.01)*B01D 53/62* (2006.01) *B01J 20/10* (2006.01)*B01J 20/28* (2006.01) *B01J 20/30* (2006.01)*C22B 3/20* (2006.01) *C22B 59/00* (2006.01)

(52) CPC특허분류

C01B 33/12 (2013.01)*B01D 53/02* (2013.01)

(21) 출원번호 10-2018-0091737

(22) 출원일자 2018년08월07일

심사청구일자 2018년08월07일

(71) 출원인

인하대학교 산학협력단

인천광역시 미추홀구 인하로 100(용현동, 인하대학교)

(72) 발명자

안화승

서울특별시 성북구 선잠로2길 128 (성북동) 128

장사천

인천광역시 남구 인하로 100 (용현동, 인하대학교) 제2기숙사 622

(뒷면에 계속)

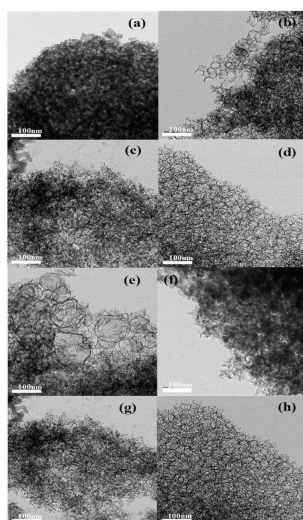
(74) 대리인

이원희

전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 **화력발전소 비산재를 이용한 메조세공 실리카 품의 제조방법 및 이에 따라 제조된 실리카 품을 포함하는 이산화탄소 흡착제 또는 회토류 금속 이온 회수제****(57) 요약**

화력발전소 비산재를 이용한 메조세공 실리카 품의 제조방법 및 이에 따라 제조된 실리카 품을 포함하는 이산화탄소 흡착제 또는 회토류 금속 이온 회수제에 관한 것으로, 상기 제조방법은 무기산을 사용함으로써, 기공의 표면적, 직경 및 부피가 현저하게 우수한 메조세공 실리카 품을 제조할 수 있고, 이를 사용하여 흡착물이 우수한 이산화탄소 흡착제 및 회수율이 우수한 회토류 금속 이온 회수제를 제조할 수 있다.

대표도 - 도2

(52) CPC특허분류

B01D 53/62 (2013.01)
B01J 20/103 (2013.01)
B01J 20/28054 (2013.01)
B01J 20/3085 (2013.01)
C22B 3/0098 (2013.01)
C22B 59/00 (2013.01)
B01D 2253/311 (2013.01)
B01D 2255/106 (2013.01)
B01D 2257/504 (2013.01)

(72) 발명자

이유리

경기도 화성시 동탄중앙로 171 (반송동, 시범다운
 마을우남퍼스트빌아파트) 354동 302호

유광선

대전광역시 서구 도솔로327번길 43-3 (괴정동, 청
 우빌라) C동 201호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	2017M3D8A2086050
부처명	과학기술정보통신부
연구관리전문기관	서울대학교
연구사업명	국가전략프로젝트
연구과제명	복합탄산염 활용 친환경 플라스틱 기반 복합소재 개발
기 여 율	1/1
주관기관	한국지질자원연구원
연구기간	2018.04.28 ~ 2019.04.27

명세서

청구범위

청구항 1

화력발전소 비산재로부터 규산 나트륨 용액을 추출하는 단계(단계 1); 및

상기 단계 1에서 추출된 규산 나트륨 용액과 트리블록 코폴리머 P123(폴리에틸렌 글리콜-블록-폴리프로필렌글리콜-블록-폴리에틸렌글리콜(Poly(ethylene glycol)-block-poly(propylene glycol)-block-poly(ethylene glycol)), TMB(1,3,5-trimethylbenzene) 및 무기산을 포함하는 조건하에서 메조세공 실리카 폼을 제조하는 단계(단계 2)를 포함하는 것을 특징으로 하는 화력발전소 비산재를 이용한 메조세공 실리카 폼의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 단계 1의 규산 나트륨 용액 추출은,

화력발전소 비산재를 염산과 1:1 내지 1:5의 중량비로 혼합하여 산처리하는 단계(단계 1);

단계 1에서 산처리된 비산재를 NaOH, KOH 및 LiOH로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 하나인 무기염기 또는 이들의 조합과 1:1 내지 1:5의 중량비로 혼합하여 융합시키는 단계(단계 2); 및

상기 염기와 융합된 비산재를 물과 혼합하여 실온에서 교반시켜 규산나트륨이 포함된 상등액(supernatant solution)을 분리하는 단계(단계 3)를 포함하는 방법으로 수행할 수 있는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 단계 3에서, 물은 염기와 융합된 비산재 무게의 3 내지 5배에 해당하는 양으로 첨가하는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 4

제2항에 있어서,

상기 단계 2의 융합은 500 내지 700 °C에서 수행하는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 단계 2에서, 무기산은 염산, 브롬산, 황산 및 질산으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 하나인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 단계 2에서,

P123은 규산나트륨 용액 1 부피부에 대하여 0.05 내지 0.20 부피부로 사용하는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 단계 2에서,

무기산은 규산나트륨 용액 1 부피부에 대하여 0.20 내지 0.65 부피부로 사용하는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 단계 2에서,

TMB는 규산나트륨 용액 1 부피부에 대하여 0.07 내지 0.30 부피부로 사용하는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 9

제1항의 제조방법에 따라 메조세공 실리카 폼을 제조하는 단계(단계 1); 및

제조된 메조세공 실리카 폼을 폴리에틸렌이민(PEI)이 포함된 유기용매에 분산시키고 용매를 증발시키는 단계(단계 2)를 포함하는 메조세공 실리카 폼을 포함하는 이산화탄소 흡착제의 제조방법.

청구항 10

제1항의 제조방법에 따라 메조세공 실리카 폼을 제조하는 단계(단계 1); 및

제조된 메조세공 실리카 폼을 APTES((3-aminopropyl) triethoxy silane)이 포함된 유기용매에 분산시키고 용매를 증발시켜 APTES가 함침된 메조세공 실리카 폼을 제조하는 단계(단계 2); 및

APTES가 함침된 메조세공 실리카 폼을 유기용매하에 EDTA(ethylenediaminetetraacetic acid anhydride)에 분산시켜 EDTA 및 APTES가 함침된 메조세공 실리카 폼을 제조하는 단계(단계 3)를 포함하는 메조세공 실리카 폼을 포함하는 회토류 금속 이온 회수제의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 화력발전소 비산재를 이용한 메조세공 실리카 폼의 제조방법 및 이에 따라 제조된 실리카 폼을 포함하는 이산화탄소 흡착제 또는 회토류 금속 이온 회수제에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 현재 우리나라 전력 공급의 상당 부분을 화력발전에 의존하고 있다. 화력발전의 원료인 석탄은 상당량의 무기질 성분을 함유하고 있고 연소 후에 산화물 등으로 남게 되며, 특히 실리카와 알루미늄을 다량 포함한 석탄회(석탄회)는 화력발전소에서 석탄을 연소시킨 후 발생하는 매우 미세한 분말 상태 물질로서, 화력발전에 사용되어진 석탄에 따라서 화학 조성이 다르지만 SiO_2 가 40~60%, Al_2O_3 가 15~20%, Fe_2O_3 가 10~20%, 기타 TiO_2 , MgO 및 CaO 등으로 구성되어있다.

[0004] 이들 석탄회는 연소과정에서 비산재(Fly Ash)의 형태로 배가스와 함께 배출되거나 바닥재(Bottom Ash)의 형태로

보일러 하부에 잔류하게 된다. 비산재는 그 크기가 대략 10-30 μ m으로 발생량은 시스템에 따라 다르나 전체 회 발생량의 약 80~85%를 차지하며 나머지 약 15~20%에 상당하는 석탄회는 대략 1~2.5mm 크기의 바닥재로 보일러 하부에 모인다.

[0005] 비산재는 주로 전기집진기나 여과집진기 등에서 배가스로부터 분리되어 콘크리트 혼화재나 시멘트 클링커 등으로 재활용되거나 발전소내 회사장으로 폐기된다. 반면 보일러 하부에 모인 바닥재는 Grinder로 분쇄 후 해수를 이용하여 대부분 회사장으로 폐기되고 있다. 이와 같이 재활용되지 못하고 폐기되는 석탄회는 여러 가지 환경문제를 야기하고 있어 이의 재활용률을 높이하고자 많은 연구와 개발이 수행되었다. 이에 따라 국내 석탄 화력발전소에서 발생하는 석탄회의 재활용률은 지난 10년간 지속적으로 상승하여 1991년에는 15.1%에 불과하던 재활용률이 2001년에 63.2%까지 증가하여, 2002년 석탄 화력발전 과정에서 발생된 석탄회는 총 510만톤으로 이 중 약 370만 톤이 콘크리트 혼화재와 시멘트 클링커 등으로 재활용되어 재활용률은 72.4%에 이르렀다(비특허문헌 1).

[0006] 구체적으로, 비산재의 재활용에 대한 연구로서, 석탄비산재로부터 비정질 실리카알루미나 촉매를 제조하는 기술이 개발된 바 있고(특허문헌 1), 비산재를 포함하는 이산화탄소 포획용 감마-이칼슘실리케이트 조성물이 개발된 바 있다(특허문헌 2).

선행기술문헌

특허문헌

[0008] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허 10-2012-0139276
(특허문헌 0002) 대한민국 등록특허 10-1588728

비특허문헌

[0009] (비특허문헌 0001) 공학기술연구, 2003년 제2003권 제2호, 1~8쪽

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 발명의 일 목적은 화력발전소 비산재를 이용한 메조세공 실리카 폼의 제조방법을 제공하는 것이다.

[0011] 본 발명의 다른 목적은 메조세공 실리카 폼을 포함하는 이산화탄소 흡착제의 제조방법을 제공하는 것이다.

[0012] 본 발명의 다른 목적은 메조세공 실리카 폼을 포함하는 회토류 금속 이온 회수제의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0014] 상기 목적을 달성하기 위하여,

[0015] 본 발명의 일 측면에 따라,

[0016] 화력발전소 비산재로부터 규산 나트륨 용액을 추출하는 단계(단계 1); 및

[0017] 상기 단계 1에서 추출된 규산 나트륨 용액과 트리블록 코폴리머 P123(폴리에틸렌 글리콜-블록-폴리프로필렌글리콜-블록-폴리에틸렌글리콜(Poly(ethylene glycol)-block-poly(propylene glycol)-block-poly(ethylene glycol))), TMB(1,3,5-trimethylbenzene) 및 무기산을 포함하는 조건하에서 메조세공 실리카 폼을 제조하는 단계(단계 2)를 포함하는 것을 특징으로 하는 화력발전소 비산재를 이용한 메조세공 실리카 폼의 제조방법이 제공된다.

- [0019] 본 발명의 다른 측면에 따라,
- [0020] 상기 화력발전소 비산재를 이용한 메조세공 실리카 폼의 제조방법에 따라 메조세공 실리카 폼을 제조하는 단계(단계 1); 및
- [0021] 제조된 메조세공 실리카 폼을 폴리에틸렌이민(PEI)이 포함된 유기용매에 분산시키고 용매를 증발시키는 단계(단계 2)를 포함하는 메조세공 실리카 폼을 포함하는 이산화탄소 흡착제의 제조방법이 제공된다.
- [0023] 본 발명의 다른 측면에 따라,
- [0024] 상기 화력발전소 비산재를 이용한 메조세공 실리카 폼의 제조방법에 따라 메조세공 실리카 폼을 제조하는 단계(단계 1); 및
- [0025] 제조된 메조세공 실리카 폼을 APTES((3-aminopropyl) triethoxy silane)이 포함된 유기용매에 분산시키고 용매를 증발시켜 APTES가 함침된 메조세공 실리카 폼을 제조하는 단계(단계 2); 및
- [0026] APTES가 함침된 메조세공 실리카 폼을 유기용매하에 EDTA(ethylenediaminetetraacetic acid anhydride)에 분산시켜 EDTA 및 APTES가 함침된 메조세공 실리카 폼을 제조하는 단계(단계 3)를 포함하는 메조세공 실리카 폼을 포함하는 회토류 금속 이온 회수제의 제조방법이 제공된다.

발명의 효과

- [0028] 본 발명의 화력발전소 비산재를 이용한 메조세공 실리카 폼의 제조방법은 무기산을 사용함으로써, 기공의 표면적, 직경 및 부피가 현저하게 우수한 메조세공 실리카 폼을 제조할 수 있고, 이를 사용하여 흡착물이 우수한 이산화탄소 흡착제 및 회수율이 우수한 회토류 금속 이온 회수제를 제조할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0030] 도 1은 화력발전소 비산재, 본 발명에 따른 실시예 A-1의 단계 1에서 산처리를 수행한 후의 비산재 및 NaOH 과우더와 융합한 비산재의 XRD 패턴을 나타낸 그래프이다. (a): 비산재, (b): 산처리된 비산재, (c): NaOH 과우더와 융합된 비산재(Q = 석영(quartz)).
- 도 2는 실시예 A-1 내지 A-6 및 비교예 A-1, A-2에서 제조한 메조세공 실리카 폼의 TEM 이미지이다.(a) 비교예 A-1(MSF-1), (b) 실시예 A-2(MSF-2), (c) 실시예 A-3(MSF-3), (d) 실시예 A-1(MSF-4), (e) 실시예 A-4(MSF-5), (f) 실시예 A-5(MSF-6), (g) 실시예 A-6(MSF-7), (h) 비교예 A-2(MSF-C)
- 도 3은 실험예 3에서 수행한 실시예 B-1 내지 B-4의 이산화탄소 흡착제의 TGA 곡선(Thermogravimetric analysis(TGA) curves)를 나타낸 것이다. (a) 실시예 B-1, (b) 실시예 B-2, (c) 실시예 B-3, (d) 실시예 B-4.
- 도 4는 실험예 3에서 수행한 실시예 B-1 내지 B-4의 이산화탄소 흡착제를 99.99% CO₂ 가스하에서 20분 동안 CO₂ 흡착-탈착 수행한 결과를 나타낸 그래프이다.
- 도 5는 실험예 3에서 수행한 실시예 B-1의 이산화탄소 흡착제의 온도에 따른 99.99% CO₂ 가스하에서 20분 동안 CO₂ 흡착-탈착 수행 결과를 나타낸 그래프이다.
- 도 6은 실험예 3에서 실시예 B-1의 이산화탄소 흡착제를 CO₂ 흡착-탈착을 5회 반복 수행한 결과를 나타낸 그래프이다. (a) 99.99% CO₂ 가스 사용, (b) 15 % CO₂ (N₂를 balance로 사용) 가스 사용.
- 도 7은 실시예 A-1에서 제조한 메조세공 실리카 폼(MSF-4), 실시예 C의 단계 1에서 제조한 APTES가 함침된 메조세공 실리카 폼(APTES/MSF-4) 및 실시예 C의 단계 2에서 제조한 EDTA(APTES)가 함침된 메조세공 실리카 폼(EDTA(APTES)/MSF-4)의 FT-IR 스펙트라를 나타낸 것이다. (a) 실시예 C의 단계 2에서 제조한 EDTA(APTES)가 함침된 메조세공 실리카 폼(EDTA(APTES)/MSF-4), (b) 실시예 C의 단계 1에서 제조한 APTES가 함침된 메조세공 실리카 폼(APTES/MSF-4), 및 (c) 실시예 A-1에서 제조한 메조세공 실리카 폼(MSF-4).

도 8은 본 발명에 따른 희토류 금속 이온 회수제의 pH에 따른 Nd^{3+} 의 회수 성능 변화를 측정한 그래프이다.

도 9는 본 발명에 따른 희토류 금속 이온 회수제의 pH 6에서 Nd^{3+} 의 회수를 5회 반복한 결과를 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0031] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.
- [0033] 본 발명의 일 측면은,
- [0034] 화력발전소 비산재로부터 규산 나트륨 용액을 추출하는 단계(단계 1); 및
- [0035] 상기 단계 1에서 추출된 규산 나트륨 용액과 트리블록 코폴리머 P123(폴리에틸렌 글리콜-블록-폴리프로필렌글리콜-블록-폴리에틸렌글리콜(Poly(ethylene glycol)-block-poly(propylene glycol)-block-poly(ethylene glycol))), TMB(1,3,5-trimethylbenzene) 및 무기산을 포함하는 조건하에서 메조세공 실리카 폼을 제조하는 단계(단계 2)를 포함하는 것을 특징으로 하는 화력발전소 비산재를 이용한 메조세공 실리카 폼의 제조방법을 제공한다.
- [0037] 이하, 상기 화력발전소 비산재를 이용한 메조세공 실리카 폼의 제조방법을 상세히 설명한다.
- [0039] 본 발명에 따른 화력발전소 비산재를 이용한 메조세공 실리카 폼의 제조방법에서, 단계 1의 규산 나트륨 용액 추출은, 화력발전소 비산재를 산처리 및 염기처리하여 규산 나트륨 용액을 추출해내는 단계이다. 구체적으로, 단계 1은,
- [0040] 화력발전소 비산재를 염산과 1:1 내지 1:5의 중량비로 혼합하여 산처리하는 단계(단계 1);
- [0041] 단계 1에서 산처리된 비산재를 NaOH, KOH 및 LiOH로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 하나인 무기염기 또는 이들의 조합과 1:1 내지 1:5의 중량비로 혼합하여 융합시키는 단계(단계 2); 및
- [0042] 상기 염기와 융합된 비산재를 물과 혼합하여 실온에서 교반시켜 규산나트륨이 포함된 상등액(supernatant solution)을 분리하는 단계(단계 3)를 포함하는 방법을 통해 수행될 수 있다.
- [0044] 상기 규산나트륨 용액 추출 방법의 단계 1에서, 산의 중량비가 상기 범위를 초과할 경우, 추출 용매 과소비 및 환경적인 측면에서 환경 오염을 유발하는 문제가 발생할 수 있고, 상기 범위 미만일 경우, 불순물(칼슘 및 철 산화물, 기타 전의금속 등)을 충분히 제거하지 못하고, 추후 물질 합성 시, 구조적 안정성이 불안정한 문제가 발생할 수 있다.
- [0045] 또한, 상기 규산나트륨 용액 추출 방법의 단계 2에서, 무기염기의 중량비가 상기 범위를 초과할 경우, 과량의 염기 사용으로 인한 환경오염이 유발되는 문제가 발생할 수 있고, 상기 범위 미만일 경우, 실리카 성분의 추출률이 감소하는 문제가 발생할 수 있다.
- [0046] 또한, 상기 규산나트륨 용액 추출 방법의 단계 2에서, 융합은 500 내지 700 °C의 온도에서 수행될 수 있다. 500 °C미만의 온도에서는 융합이 제대로 수행되지 않는 문제점이 발생할 수 있고, 700 °C를 초과하는 온도에서는 불필요한 온도까지 가열로 인한 경제적인 손실이 생기는 문제가 있다.
- [0047] 또한, 상기 규산나트륨 용액 추출 방법의 단계 3에서, 물은 염기와 융합된 비산재 무게의 3 내지 5배에 해당하는 양으로 첨가할 수 있다. 물의 양이 상기 범위를 넘어서 너무 많거나 적으면 다공성 실리카 합성에 필요한 추출액 내 실리카 함량이 불충분한 문제가 있을 수 있다.
- [0049] 본 발명의 일 실시예에서, 규산나트륨 용액 추출 방법의 단계 1의 산처리 단계를 수행한 후의 비산재의 X-선 형광분광 분석을 수행한 결과, 산 처리전의 비산재에는 다량의 불순물이 함유되어 있으며, 불순물의 비중이 높고,

실리카의 함량이 약 66 wt%정도 인 반면, 산처리 수행 후의 상등액을 보면, 실리카의 함량이 83% 이상으로 현저하게 상승하였으며, 불순물이 사라지거나, 함량이 현저하게 감소하였다(실험예 1 및 표 2 참조).

[0051] 본 발명의 일 실시예에서, 규산나트륨 용액 추출 방법의 단계 2의 염기와의 융합 단계 수행전 후의 비산재의 XRD 분석 결과, 처리전 비산재(무처리) 및 산처리 후의 비산재에서는 26.6° 에 석영 피크에 해당하는 눈에 띄는 피크(Q)를 나타내지만, NaOH 파우더와 융합된 비산재에서는 XRD 패턴에서 26.6° 에서의 피크가 사라졌다. NaOH 파우더와 융합됨으로써, 석영이 완전히 규산 나트륨으로 전환되며, 본 발명에 따른 메조세공 실리카 폼을 제조하기 위해서는 산처리 후 알칼리 물질과 융합하는 단계를 거쳐야 함을 알 수 있다(실험예 1 및 도 1 참조).

[0053] 본 발명에 따른 화력발전소 비산재를 이용한 메조세공 실리카 폼의 제조방법에서, 상기 단계 2는 P123(폴리에틸렌 글리콜-블록-폴리프로필렌글리콜-블록-폴리에틸렌글리콜(Poly(ethylene glycol)-block-poly(propylene glycol)-block-poly(ethylene glycol))), TMB(1,3,5-trimethylbenzene) 및 무기산을 포함하는 조건하에 추출된 규산 나트륨 용액을 사용하여 메조세공 실리카 폼을 제조하는 단계이다.

[0055] 화력발전소 비산재를 이용한 메조세공 실리카 폼의 제조방법의 단계 2에서, 상기 규산 나트륨 용액의 성분은 전체 용액 100 wt% 중, 나트륨이 5 wt.%, Si가 12 wt.%로 포함되어 있을 수 있다.

[0057] 화력발전소 비산재를 이용한 메조세공 실리카 폼의 제조방법의 단계 2에서, 무기산은 염산일 수 있다. 상기 무기산은 규산나트륨 용액 1 부피부에 대하여 0.20 내지 0.65 부피부로 사용할 수 있다. 0.20 부피부 미만으로 사용할 경우, 기공(pore)이 형성되지 않는 문제가 있을 수 있고, 0.65 부피부 초과로 사용할 경우, 기공 구조가 파괴되는 문제가 있을 수 있다.

[0058] 본 발명의 일 실시예에서, 무기산이 아닌, 아세트산과 같은 유기산을 사용할 경우, 제조되는 메조세공 실리카 폼의 기공 표면적, 부피 및 직경이 현저하게 감소하는 바, 넓은 표면적 및 부피, 큰 직경의 기공을 가지는 실리카 폼을 제조하기 위해서는 무기산을 사용하여야 함을 알 수 있다(실험예 2, 표 3 및 도 2 참조).

[0060] 또한, 화력발전소 비산재를 이용한 메조세공 실리카 폼의 제조방법의 단계 2에서, P123은 규산나트륨 용액 1 부피부에 대하여 0.05 내지 0.20 부피부로 사용할 수 있다. 0.05 부피부 미만으로 사용할 경우, 기공 형성이 불가능한 문제가 있을 수 있고, 0.20 부피부 초과로 사용할 경우, 기공이 막혀버리는 문제가 있을 수 있다.

[0061] 또한, 화력발전소 비산재를 이용한 메조세공 실리카 폼의 제조방법의 단계 2에서, TMB는 규산나트륨 용액 1 부피부에 대하여 0.07 내지 0.30 부피부로 사용할 수 있다. 0.07 부피부 미만으로 사용할 경우, 충분한 크기로 기공이 형성되지 않는 문제가 있을 수 있고, 0.30 부피부 초과로 사용할 경우, 기공이 일부 막히는 문제가 있을 수 있다.

[0063] 상기 화력발전소 비산재를 이용한 메조세공 실리카 폼의 제조방법의 단계 2는 재료를 혼합한 후, 최종적으로 하소를 수행할 수 있다(실시예 A의 단계 2 참조). 이는, P123을 물에 섞으면, 친수기를 가진 부분이 외부로 노출되고 친유기는 내부를 향하는 교질입자 (micelle)를 형성하게 된다 따라서 교질 입자의 외부는 친수기로 형성되어 있고, 여기에 실리카가 자가조립 (selfassembly)되어 메조세공 물질을 형성하게 된다 상기 메조세공 물질은 메조세공 물질과 교질입자의 복합 물질로서, 상기 교질입자를 고온에서 태워 제거하여야 메조세공 물질을 얻을 수 있기 때문이다. 이때 하소하는 온도가 낮으면 교질 입자의 제거가 완전하지 않고, 온도가 너무 높으면 메조세공 물질의 구조가 붕괴될 수 있기 때문에 500 내지 600 $^\circ\text{C}$ 의 온도에서 하소가 이루어져야 한다.

[0065] 본 발명의 다른 측면은,

[0066] 상기 화력발전소 비산재를 이용한 메조세공 실리카 폼의 제조방법에 따라 메조세공 실리카 폼을 제조하는 단계

(단계 1); 및

- [0067] 제조된 메조세공 실리카 폼을 폴리에틸렌이민(PEI)이 포함된 유기용매에 분산시키고 용매를 증발시키는 단계(단계 2)를 포함하는 메조세공 실리카 폼을 포함하는 이산화탄소 흡착제의 제조방법을 제공한다.
- [0068] 상기 메조세공 실리카 폼을 포함하는 이산화탄소 흡착제의 제조방법은 본 발명에 따른 화력발전소 비산재를 이용한 메조세공 실리카 폼의 제조방법에 따라 메조세공 실리카 폼을 제조하는 단계를 포함함으로써, 메조세공의 기공 표면적 및 부피가 크고, 기공의 직경이 큰 바, 이산화탄소 흡착률이 우수한 흡착제를 제조할 수 있다.
- [0070] 본 발명의 다른 측면은,
- [0071] 상기 화력발전소 비산재를 이용한 메조세공 실리카 폼의 제조방법에 따라 메조세공 실리카 폼을 제조하는 단계(단계 1); 및
- [0072] 제조된 메조세공 실리카 폼을 APTES((3-aminopropyl) triethoxy silane)이 포함된 유기용매에 분산시키고 용매를 증발시켜 APTES가 함침된 메조세공 실리카 폼을 제조하는 단계(단계 2); 및
- [0073] APTES가 함침된 메조세공 실리카 폼을 유기용매하에 EDTA(ethylenediaminetetraacetic acid anhydride)에 분산시켜 EDTA 및 APTES가 함침된 메조세공 실리카 폼을 제조하는 단계(단계 3)를 포함하는 메조세공 실리카 폼을 포함하는 회토류 금속 이온 회수제의 제조방법을 제공한다.
- [0074] 상기 메조세공 실리카 폼을 포함하는 회토류 금속 이온 회수제의 제조방법은 본 발명에 따른 화력발전소 비산재를 이용한 메조세공 실리카 폼의 제조방법에 따라 메조세공 실리카 폼을 제조하는 단계를 포함함으로써, 메조세공의 기공 표면적 및 부피가 크고, 기공의 직경이 큰 바, 회토류 금속 이온 회수율이 우수한 흡착제를 제조할 수 있다.
- [0076] 본 발명의 일 측면은, 본 발명에 따른 화력발전소 비산재를 이용한 메조세공 실리카 폼의 제조방법에 의해 제조된 메조세공 실리카 폼을 제공한다.
- [0078] 본 발명의 일 측면은, 본 발명에 따른 화력발전소 비산재를 이용한 메조세공 실리카 폼의 제조방법에 의해 제조된 메조세공 실리카 폼을 포함하는 이산화탄소 흡착제를 제공한다.
- [0080] 본 발명의 일 측면은 화력발전소 비산재를 이용한 메조세공 실리카 폼의 제조방법에 의해 제조된 메조세공 실리카 폼을 포함하는 회토류 금속 이온 회수제를 제공한다.
- [0082] 상기 이산화탄소 흡착제 및 회토류 금속 이온 회수제는 본 발명의 화력발전소 비산재를 이용한 메조세공 실리카 폼의 제조방법에 의해 제조된 기공 표면적, 부피 및 직경이 큰 메조세공 실리카 폼을 사용하여 제조함으로써, 이산화탄소 흡착률 및 회토류 금속 이온 회수율이 우수하다.
- [0084] 따라서, 본 발명의 화력발전소 비산재를 이용한 메조세공 실리카 폼의 제조방법은 무기산을 사용함으로써, 기공의 표면적, 직경 및 부피가 현저하게 우수한 메조세공 실리카 폼을 제조할 수 있고, 이를 사용하여 흡착률이 우수한 이산화탄소 흡착제 및 회수율이 우수한 회토류 금속 이온 회수제를 제조할 수 있다.
- [0086] 이하, 본 발명을 실시예 및 실험예에 의해 상세히 설명한다.
- [0087] 단, 하기 실시예 및 실험예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예 및 실험예에 한정되는 것은 아니다.

[0089] <재료의 준비>

[0090] 비산재(fly ash)는 한국 석탄 화력 발전소인 삼천포 발전소(Samcheonpo Power Plant)에서 얻었다.

[0091] 트리블록 코폴리머 P123(폴리에틸렌 글리콜-블록-폴리프로필렌글리콜-블록-폴리에틸렌글리콜(Poly(ethylene glycol)-block-poly(propylene glycol)-block-poly(ethylene glycol))(EO₂₀PO₇₀EO₂₀, Mv = 5800), 아세트산(acetic acid), 암모늄 플루오라이드(ammonium fluoride), 폴리에틸렌이민(PEI, Polyethyleneimine, average molecular weight of 800, branched type), 규산 나트륨(sodium silicate), 1,3,5-트리메틸벤젠(1,3,5-trimethylbenzene (TMB)), Nd(NO₃)₃·6H₂O, APTES((3-aminopropyl) triethoxy silane), 톨루엔(toluene), HNO₃, 및 에탄올은 Sigma Aldrich로부터 구매하였다.

[0092] 무수 EDTA(ethylenediaminetetraacetic acid anhydride)는 TCI에서 구매하였다.

[0093] HCl 용액(HCl solution) (36 wt%) 및 소듐 하이드록사이드(sodium hydroxide)는 한국 삼천(SAMCHUN) 및 덕산(DUKSAN)으로부터 각각 구매하였다.

[0094] 모든 화학물질은 시약 등급이며, 추가 정제 없이 사용하였다.

[0095] 탈이온수(deionized water)는 물질의 합성에 사용되었다.

[0097] <실시예 A-1> 화력발전소 비산재를 이용한 메조세공 실리카 폼(mesoporous silica form)(MSF-4)의 제조

[0098] 단계 1: 비산재에서 규산 나트륨 추출

[0099] 회석된 HCl 용액(3 M) 중의 비산재(중량비 1:2(비산재:HCl 용액)를 60 °C에서 3 시간 동안 교반하였다. 여과 및 세척 후, 100 °C에서 12 시간 동안 건조시켰다. 산 처리된 비산재를 NaOH 파우더와 1:1.2(비산재:NaOH 파우더)의 중량비로 혼합하고 머플로(muffle furnace)에서 600 °C하에 2 시간 동안 융합시켰다. 이어서, 융합 된 생성물을 탈이온수와 1:4(융합된 생성물:탈이온수)의 중량비로 혼합한 후, 실온에서 24 시간 동안 교반하였다. 생성된 상등액(supernatant solution)을 MSF 합성에 사용 하였다. 상기 상등액이 비산재로부터 추출한 규산 나트륨 용액이다.

[0101] 단계 2: 메조세공 실리카 폼(mesoporous silica form, MSF)의 제조

[0102] 먼저, 탈이온수(20 g), 암모늄 플루오라이드(0.1 g), P123(1.0 g) 및 TMB(1.75 ml)를 혼합한 HCl 용액(35 wt%, 4 ml)을 40 °C에서 2시간 동안 교반시켰다. 이어서, 상기 단계 1의 상등액인 비산재로부터 추출한 규산 나트륨 용액(15 ml)(나트륨의 질량 퍼센트는 5 wt.%; Si의 질량 퍼센트 12 wt.%)을 첨가하고 혼합물을 40 °C에서 24 시간 동안 유지한 후, 70 °C에서 12 시간 숙성시켰다. 고체 생성물을 여과로 수집하고 탈이온수로 세척 하였다. 이후, 560 °C에서 6 시간 동안 하소시켜 계면활성제 P123을 제거하여 메조세공 실리카 폼을 제조하였다.

[0104] <실시예 A-2~A-6> 화력발전소 비산재를 이용한 메조세공 실리카 폼의 제조

[0105] 상기 실시예 A-1의 단계 2에서, HCl의 사용량, P123의 사용량 및 TMB의 사용량을 달리하여 실시예 A-2 내지 A-6의 메조세공 실리카 폼을 제조하였으며, 그 조건을 하기 표 1에 나타내었다.

[0107] <비교예 A-1> 아세트산을 사용한 메조세공 실리카 폼의 제조

[0108] 상기 실시예 A-1의 단계 2에서, HCl 대신 아세트산을 사용한 것을 제외하고, 동일한 방법을 사용하여 메조세공 실리카 폼을 제조하였다.

[0110] <비교예 A-2> 상업용 규산 나트륨을 이용한 메조세공 실리카 폼의 제조

[0111] 탈이온수(20 g), 암모늄 플루오라이드(0.1 g), P123(1.0 g) 및 TMB(1.75 ml)를 혼합한 아세트산(4 ml)을 40 °C에서 2시간 동안 교반시켰다. 이어서 Sigma Aldrich로부터 구매한 규산 나트륨 용액(15 ml)(용액의 성분. Na₂O:

10.6 wt.%; SiO₂: 26.5 wt.%)을 첨가하고 혼합물을 40 °C에서 24 시간 동안 유지한 후, 70 °C에서 12 시간 숙성시켰다. 고체 생성물을 여과로 수집하고 탈이온수로 세척하였다. 이후, 560 °C에서 6 시간 동안 하소시켜 계면활성제 P123을 제거하여 메조세공 실리카 폼을 제조하였다.

[0113] 하기 표 1은 상기 실시예 A-1 내지 A-6의 단계 2 및 비교예 A-2의 메조세공 실리카 폼 제조 조건을 정리하여 나타낸 것이다.

표 1

[0114]

실시예	규산 나트륨의 출처	아세트산(ml)	HCl용액(ml)	TMB(ml)	P123(g)
A-1(MSF-4)	실시예 1의 단계 1에서 제조	0	4	1.75	1
A-2(MSF-2)	"	0	4	0	1
A-3(MSF-3)	"	0	8	0	1
A-4(MSF-5)	"	0	4	3.50	1
A-5(MSF-6)	"	0	4	1.75	0
A-6(MSF-7)	"	0	4	1.75	2
비교예 A-1 (MSF-1)	"	4	0	0	1
비교예 A-2 (MSF-C)	시판중인 상업용 규산 나트륨	4	0	0	1

[0116] <실시예 B> 메조세공 실리카 폼을 포함하는 이산화탄소 흡착제의 제조

[0117] 본 발명의 메조세공 실리카 폼을 포함하는 이산화탄소 흡착제를 제조하기 위하여, 실시예 A-1에서 제조한 메조세공 실리카 폼을 사용하여 PEI가 함침된 메조세공 실리카 폼을 제조하였다.

[0119] 실시예 A-1의 메조세공 실리카 폼의 이론상 최대 PEI 로딩(Theoretical maximum PEI loading)을 계산하였다. 이론상 최대 PEI 로딩은 메조세공 실리카 폼의 세공 용적 및 PEI 밀도에 기초하여 계산되었다. 계산 결과, 실시예 A-1의 메조세공 실리카 폼의 이론상 최대 PEI 로딩은 66이었다.

[0120] 상기 계산 결과에 기초하여, 메탄올하에 각각 66, 60, 50, 40 wt%의 비율로 폴리에틸렌이민(polyethyleneimine, PEI)을 실시예 A-1의 메조세공 실리카 폼에 넣고, 24시간 동안 혼합한 후, 30 °C에서 밤샘 건조시켜 PEI가 함침된 메조세공실리카 폼을 제조하였다.

[0121] 이때, 66 wt%의 비율로 PEI를 사용하여 제조한 PEI가 함침된 메조세공 실리카 폼은 실시예 B-1, 60 wt%는 실시예 B-2, 50 wt%는 실시예 B-3, 40 wt%는 실시예 B-4이다.

[0123] <비교예 B> 상업용 규산 나트륨을 이용한 메조세공 실리카 폼을 포함하는 이산화탄소 흡착제의 제조

[0124] 상업용 규산 나트륨을 이용한 메조세공 실리카 폼을 포함하는 이산화탄소 흡착제를 제조하기 위하여, 상기 비교예 A-2에서 제조한 메조세공 실리카 폼을 사용하여 PEI가 함침된 메조세공 실리카 폼을 제조하였다.

[0126] 비교예 A-2의 메조세공 실리카 폼의 이론상 최대 PEI 로딩(Theoretical maximum PEI loading)을 계산하였다. 이론상 최대 PEI 로딩은 메조세공 실리카 폼의 세공 부피(pore volume) 및 PEI 밀도에 기초하여 계산되었다. 계산 결과, 비교예 A-2의 메조세공 실리카 폼의 이론상 최대 PEI 로딩은 60이었다.

[0127] 상기 계산 결과에 기초하여, 각각 60 wt%의 비율로 폴리에틸렌이민(polyethyleneimine, PEI)을 비교예 A-2의 메조세공 실리카 폼에 넣고, 24시간 동안 혼합한 후, 30 °C에서 밤샘 건조시켜 PEI가 함침된 메조세공 실리카 폼을 제조하였다.

[0129] <실시예 C> 메조세공 실리카 폼을 포함하는 희토류 금속 이온 회수제의 제조

[0130] 본 발명의 메조세공 실리카 폼을 포함하는 희토류 금속 이온 회수제를 제조하기 위하여, EDTA(APTES)가 함침된 메조세공 실리카 폼을 제조하였다.

[0132] 단계 1: APTES가 함침된 메조세공 실리카 폼(APTES/MSF-4)의 제조

[0133] 실시예 A-1의 메조세공 실리카 폼(1 g)을 톨루엔(100 mL)에 분산시키고 APTES(4 mmol)를 용액에 첨가하였다. 반응 혼합물을 12 시간 동안 환류시킨 후, 물질을 여과하고 에탄올로 세척하였다. 여과된 물질을 60 °C에서 6 시간 동안 진공 건조시켰다.

[0135] 단계 2: EDTA(APTES)가 함침된 메조세공 실리카 폼(EDTA(APTES)/MSF-4)의 제조

[0136] 상기 단계 1에서 얻은 APTES가 함침된 메조세공 실리카 폼을 아세트산 및 에탄올 혼합물(1 : 1 부피부)(100 mL)에 넣고, 무수 EDTA(4 mmol)를 첨가하여 16 시간 동안 환류시켰다. 이어서, 상기 혼합물을 여과하여 EDTA(APTES)가 함침된 메조세공 실리카 폼을 회수하고, 아세톤 및 탈이온수로 세척 한 후, 60 °C에서 6 시간 진공 건조시켜, 최종 EDTA(APTES)가 함침된 메조세공 실리카 폼을 얻었다.

[0138] <실험예 1> 화력발전소 비산재의 X-선 형광분광 분석

[0139] 본 발명에 사용된 화력발전소 비산재와 실시예 A-1의 단계 1에서 산처리를 수행한 후의 비산재 및 NaOH 파우더와 융합한 비산재를 각각 X-선 형광분광 분석을 통하여 분석하였으며, 그 결과를 도 1 및 표 2에 나타내었다.

[0141] 도 1은 화력발전소 비산재, 본 발명에 따른 실시예 A-1의 단계 1에서 산처리를 수행한 후의 비산재 및 NaOH 파우더와 융합한 비산재의 XRD 패턴을 나타낸 그래프이다. (a): 비산재, (b): 산처리된 비산재, (c): NaOH 파우더와 융합된 비산재(Q = 석영(quartz)).

표 2

[0143]

조성	비처리 비산재 (wt. %)	산처리 수행 후 비산재 (wt. %)
SiO ₂	66.29	83.29
Al ₂ O ₃	18.35	12.56
Fe ₂ O ₃	5.32	1.43
CaO	4.13	1.29
K ₂ O	1.19	0.51
MgO	1.15	0.39
P ₂ O ₅	0.98	0.11
TiO ₂	0.89	0.09
Na ₂ O	0.68	0.02
SO ₃	0.62	0.19
BaO	0.14	0.07
SrO	0.09	0.02
MnO	0.06	0.00
ZrO ₂	0.05	0.00
ZnO	0.04	0.01
PbO	0.01	0.00

CuO	0.01	0.00
Rb ₂ O	0.01	0.01
Total	100.10	99.90

[0145] 상기 표 2에 나타난 바와 같이,

[0146] 처리전의 비산재에는 다량의 불순물이 함유되어 있으며, 불순물의 비중이 높고, 실리카의 함량이 약 66 wt%정도 인 반면, 본 발명에 따른 산처리(실시예 A-1의 단계 1) 수행 후의 상등액을 보면, 실리카의 함량이 83% 이상으로 현저하게 상승하였으며, 불순물이 사라지거나, 함량이 현저하게 감소한 것을 알 수 있다.

[0148] 또한, 도 1에 나타난 바와 같이,

[0149] 처리전 비산재 및 산처리 후의 비산재에서는 26.6° 에 석영 피크에 해당하는 눈에 띄는 피크(Q)를 나타내지만, NaOH 과우더와 융합된 비산재에서는 XRD 패턴에서 26.6° 에서의 피크가 사라짐을 알 수 있다. 즉, NaOH 과우더와 융합됨으로써, 석영이 완전히 규산 나트륨으로 전환되었음을 알 수 있다.

[0150] 즉, 본 발명에 따른 메조세공 실리카 폼을 제조하기 위해서는 산처리 후 알칼리 물질과 융합하는 단계를 거쳐야 함을 알 수 있다.

[0152] <실험예 2> 메조세공 실리카 폼의 조직특성(textural property) 분석

[0153] 실시예 A-1 내지 A-6 및 비교예 A-1, A-2에서 제조한 메조세공 실리카 폼의 조직특성을 분석하여 하기 표 3에 나타내었다. 또한, 실시예 A-1 내지 A-6 및 비교예 A-1, A-2에서 제조한 메조세공 실리카 폼을 TEM(Transmission electron microscopy)을 통해 분석하였으며, 그 결과를 도 2에 나타내었다.

[0155] 본 발명의 실시예 A-1 내지 A-6 및 비교예 A-1, A-2에서 제조한 메조세공 실리카 폼의 조직특성은 77K의 온도 하에 Micromeritics ASAP-2000 sorptometer를 사용하여 얻은 N₂ 흡착-탈착 등온선(N₂ adsorption-desorption isotherms)으로부터 분석하였다.

[0156] 구체적으로, 시료의 비 표면적(specific surface areas, S_{BET}) 및 기공 부피(V_{pore})은 시료를 진공하에 150 °C에서 24 시간 동안 전처리한 후, BET(Brunauer, Emmet, and Teller) 방법으로 계산하였다.

[0157] 기공 크기(D_w, D_c)는 등온선의 흡착(cell에 대하여) 및 탈착(window에 대하여) 브랜치를 모두 사용하여 BJH(Barret, Joyner and Halenda) 방법에 의해 얻었다.

[0159] 도 2는 실시예 A-1 내지 A-6 및 비교예 A-1, A-2에서 제조한 메조세공 실리카 폼의 TEM 이미지이다.(a) 비교예 A-1(MSF-1), (b) 실시예 A-2(MSF-2), (c) 실시예 A-3(MSF-3), (d) 실시예 A-1(MSF-4), (e) 실시예 A-4(MSF-5), (f) 실시예 A-5(MSF-6), (g) 실시예 A-6(MSF-7), (h) 비교예 A-2(MSF-C).

[0161] 하기 표 3은 실시예 A-1 내지 A-6 및 비교예 A-1, A-2의 반응시 시약 조건 및 실험예 2에서 분석한 조직특성을 분석한 결과를 함께 정리하여 나타낸 것이다.

표 3

[0162]

실시예	아세트산 (ml)	HCl용액 (ml)	TMB (ml)	P123 (g)	S _{BET} (m ² /g)	V _{pore} (cm ³ /g)	D _w (nm)	D _c (nm)
A-1	0	4	1.75	1	366	1.88	10.3	32.3
A-2	0	4	0	1	437	1.17	4.0	9.6

A-3	0	8	0	1	163	0.81	7.0	12.2
A-4	0	4	3.50	1	348	1.10	4.0	7.0
A-5	0	4	1.75	0	271	1.06	7.0	11.5
A-6	0	4	1.75	2	349	1.45	5.3	8.7
비교예 A-1	4	0	0	1	158	0.61	4.6	9.2
비교예 A-2	4	0	0	1	477	1.47	11.8	29.5

[0163] 상기 표 3에서,

[0164] D_w 는 BJH 방법에 따라 탈착 브랜치(desorption branch)로부터 결정된 window의 직경이다.

[0165] D_c 는 BJH 방법에 따라 흡착 브랜치(adsorption branch)로부터 결정된 cell의 직경이다.

[0167] 상기 표 3에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 화력발전소 비산재로부터 추출한 규산 나트륨을 사용한 실시예 A-1 내지 A-6의 메조세공 실리카 폼은 모두 $150 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상의 비표면적 및 $0.5 \text{ cm}^3/\text{g}$ 이상의 세공부피를 가져, 세공의 표면적이 넓음을 알 수 있다. 또한, 세공의 직경에 있어서, window 세공 직경이 4 nm 이상, cell 세공 직경이 8 nm 이상임을 알 수 있다.

[0169] 구체적으로,

[0170] 산의 종류를 아세트산(비교예 A-1)에서 HCl(실시예 A-2)로 산을 변화시키면 동일한 양을 사용하였을 때, 표면적이 $158 \text{ m}^2/\text{g}$ (비교예 A-1)에서 $437 \text{ m}^2/\text{g}$ (실시예 A-2)로 크게 증가하는 것을 알 수 있다.

[0171] 한편, 산의 사용량적 측면에서, HCl의 양을 4 ml(실시예 A-2)에서 8 ml(실시예 A-3)로 증가시키면 표면적이 오히려 절반 이하로 감소하는 것을 알 수 있다. 즉, 산의 종류 뿐만 아니라, 산의 사용량 또한 메조세공 실리카 폼의 비표면적 향상에 영향을 미치는 것을 알 수 있다.

[0172] 한편, 산의 종류를 아세트산에서 HCl로 바꿔 현저하게 상승된 표면적을 나타내는 실시예 A-2의 메조세공 실리카 폼은, 본 발명에 따른 화력발전소 비산재로부터 추출한 규산 나트륨이 아닌 상업용 규산 나트륨을 구매하여 제조한 비교예 A-2와 비교하였을 때는 표면적 값이 근소하게 적은 것을 알 수 있다. 이에, 팽창제로서 TMB를 1.75 ml 첨가(실시예 A-1)하였으며, 그 결과, cell 및 window의 직경이 현저하게 증가하는 효과를 나타내었을 뿐만 아니라, 기공 부피 또한 현저하게 증가되었으며, cell 직경 및 기공 부피는 비교예 A-2보다도 현저하게 높은 값을 나타내었다.

[0173] 이에, TMB의 사용량을 조절한 결과, 실시예 A-1보다 두배의 양을 첨가한 실시예 A-4의 경우, 세공부피가 50% 이상, window 직경이 60% 이상, cell 직경은 약 80% 감소되는 것을 확인하였다. 즉, TMB를 과도하게 사용할 경우, 기공 차단을 유발하는 것을 알 수 있으며, 적정량을 사용하여야 기공 부피 및 직경을 증가시킬 수 있는 것을 알 수 있다.

[0174] P123의 사용량을 조절한 결과, HCl 용액 및 TMB를 동일한 양을 사용할 때, P123을 사용하지 않은 경우(실시예 A-5), P123을 1 g 사용할 경우(실시예 A-1), P123을 2 g 사용할 경우(실시예 A-6)를 비교하여 보면, P123을 사용하지 않을 때보다 사용할 때 표면적, 기공부피, window 및 cell의 직경이 현저하게 증가한다. 반면, 1 g을 사용할 때 보다 2 g으로 사용량을 늘릴 경우, 표면적, 기공부피, window 및 cell의 직경이 감소하는 것을 알 수 있다. 특히, window 및 cell의 직경이 현저하게 감소하는 것을 알 수 있다. 이를 통해, P123을 과도하게 사용할 경우, 기공 차단을 유발할 수 있음을 유추할 수 있다.

[0176] 또한, 도 2에 나타난 바와 같이,

[0177] 상기 표 3에서 표면적, 기공부피, cell 직경 및 window 직경을 종합하여 가장 우수한 메조세공 실리카 폼인 실시예 A-1은(도 2에서 (d))은 "나뭇 가지(tree branches)"와 유사한 구조를 가지며, windows에 의해 상호 연결된 구형 보이드로 구성되어, 비교예 A-2(도 2에서 (h))와 유사한 형태를 가지고 있다. 다른 모든 실시예들은 특정

이 없는 공 모양의 구조를 나타낼 수 있다.

[0178] 즉, 산 종류 및 사용량, P123의 사용량 및 TBM의 사용량을 만족하여야 표면적, 기공부피, cell 직경 및 window 직경이 우수한 메조세공 실리카 폼을 제조할 수 있음을 알 수 있다.

[0180] 또한, 본 발명의 메조세공 실리카 폼은 이산화탄소 흡착제 및 회토류 금속 이온 회수제의 제조에 사용되는 바, 이산화탄소 흡착 및 회토류 금속 이온 회수 효율성 증가의 측면에서, 기공부피 및 기공 크기가 중요한 바, 본 발명에 따른 조건에 따라 제조하여야 우수한 효과를 나타내는 이산화탄소 흡착제 및 회토류 금속 이온 회수제를 제조할 수 있다.

[0182] <실험예 3> 이산화탄소 흡착제의 이산화탄소 흡착성능 평가

[0183] 본 발명에 따른, 실시예 B의 PEI의 양을 달리하여 함침시킨 메조세공 실리카 폼을 포함하는 이산화탄소 흡착제에 로드된 PEI의 양을 측정하기 위하여, TGA에 의해 평가하여 그 결과를 표 4 및 도 3에 나타내었다.

[0184] 또한, 본 발명에 따른 메조세공 실리카 폼을 포함하는 이산화탄소 흡착제의 이산화탄소 흡착성능을 평가하기 위하여 이산화탄소 흡착-탈착(CO_2 adsorption-desorption measurements) 반복 실험을 수행하였으며, 그 결과를 도 4-6에 나타내었다.

[0186] 구체적으로, CO_2 흡착-탈착 측정은 TGA 장치(SCINCO, S-1000)를 사용하여 수행되었다. 전형적인 흡착 공정에서, 10 mg의 실시예 B(B-1 내지 B-4) 및 비교예 B에서 제조한 이산화탄소 흡착제(PEI/MSF)를 알루미늄 샘플 팬에 로딩하였다. PEI/MSF의 초기 활성화는 Ar 분위기에서 110°C 에서 1 시간 동안 수행되어 수분을 제거하고 CO_2 를 흡착시켰다. 흡착 실행(adsorption run)은 75°C 에서 20분 동안 CO_2 가스(99.999 %)를 사용하여 수행되었고, 샘플 챔버로의 가스 유속은 매스 플로우 컨트롤러(mass flow controller)를 사용하여 $30\text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 로 조절되었다. 탈착 실행(desorption run)은 75°C 에서 60 분 동안 Ar 흐름 하에서 수행되었고, 유속은 $10\text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 로 유지되었다. 동일한 흡착-탈착 절차가 5 사이클 동안 수행되어 흡착제의 주기 안정성을 시험하였다. PEI/MSF의 CO_2 선택도를 평가하기 위해 15 % CO_2 (N_2 를 balance로 사용) 가스를 사용하여 CO_2 흡착-탈착 실행을 수행하였다.

[0188] 도 3은 실험예 3에서 수행한 실시예 B-1 내지 B-4의 이산화탄소 흡착제의 TGA 곡선(Thermogravimetric analysis(TGA) curves)를 나타낸 것이다. (a) 실시예 B-1, (b) 실시예 B-2, (c) 실시예 B-3, (d) 실시예 B-4

[0189] 도 4는 실험예 3에서 수행한 실시예 B-1 내지 B-4의 이산화탄소 흡착제를 99.99% CO_2 가스하에서 20분 동안 CO_2 흡착-탈착 수행한 결과를 나타낸 그래프이다.

[0190] 도 5는 실험예 3에서 수행한 실시예 B-1의 이산화탄소 흡착제의 온도에 따른 99.99% CO_2 가스하에서 20분 동안 CO_2 흡착-탈착 수행 결과를 나타낸 그래프이다.

[0191] 도 6은 실험예 3에서 실시예 B-1의 이산화탄소 흡착제를 CO_2 흡착-탈착을 5회 반복 수행한 결과를 나타낸 그래프이다. (a) 99.99% CO_2 가스 사용, (b) 15 % CO_2 (N_2 를 balance로 사용) 가스 사용.

[0193] 하기 표 4는 본 발명에 따른 실시예 B-1 내지 B-4의 제조에 사용된 메조세공 실리카 폼(실시예 A-1) 및 비교예 B의 제조에 사용된 메조세공 실리카 폼(비교예 A-2)의 이론상 최대 PEI 로딩량 계산 값, 제조된 실시예 B-1 내지 B-4 및 비교예 4의 실제 PEI 함량 측정값 및 99.99% CO_2 가스하에서 20분 동안 CO_2 흡착-탈착 수행하여 측정된 CO_2 가수 흡수량을 나타낸 것이다.

표 4

실시예	MSF의 이론상 최대 PEI 로딩	측정된 PEI 함량 (wt.%)	CO ₂ 흡수량 (mmol/g adsorbent)
B-1	66 (wt.%)	63.2 ^b (66 ^c)	4.7
B-2	66 (wt.%)	55.5 ^b (60 ^c)	3.8
B-3	66 (wt.%)	48.5 ^b (50 ^c)	2.6
B-4	66 (wt.%)	39.5 ^b (40 ^c)	2.0
비교예 B	60 (wt.%)	57.5 ^b (60 ^c)	3.8

상기 표 4에서,

MSF는 메조세공 실리카 폼(mesoporous silica form)이고,

이론상 최대 PEI 로딩(Theoretical maximum PEI loading)은 메조세공 실리카 폼의 세공 용적 및 PEI 밀도에 기초하여 계산한 것이고,

윗첨자 b 값은 TGA를 통해 측정된 PEI 함량이고,

윗첨자 c 값은 PEI 양의 예측치이다.

상기 표 4에 나타난 바와 같이,

PEI 양의 예측치와 실제 측정된 PEI 함량에 큰 차이를 나타내지 않음으로써, 대부분의 PEI가 메조세공 실리카 폼에 성공적으로 함침되었음을 알 수 있다.

도 3에 나타난 바와 같이,

실시예 B에서 제조된 이산화탄소 흡착제는 온도가 증가할수록 중량손실이 일어나는 것을 알 수 있으며, 이는 흡착된 물, CO₂ 및 에탄올의 손실로 인한 중량 손실이다. 약 180 °C에서 급격한 중량 손실이 관찰되며, 600 °C에서는 기공 내부의 PEI가 완전히 분해되었음을 알 수 있다. 실시예 B-1의 경우, 중량 손실은 약 63.2%이며, 이것은 도입된 PEI의 양과 일치한다. 600 °C 이상의 온도에서 추가적인 중량손실이 일어나지 않는 것으로 보아, 메조세공 실리카 폼의 구조는 파괴되지 않았음을 유추할 수 있으며, 이로부터 본 발명에 따른 메조세공 실리카 폼은 우수한 열적 안정성을 나타냄을 알 수 있다.

도 4 및 상기 표 4의 CO₂ 흡수량 결과에 나타난 바와 같이,

PEI 로딩량이 감소할수록 이산화탄소 흡수량이 감소함을 알 수 있으며, PEI 로딩량과 이산화탄소 흡수량이 비례하는 바, 메조세공 실리카 폼에 PEI 함침량이 증가할수록 이산화탄소 흡수량이 증가할 것임을 유추할 수 있다. 이에, 이산화탄소 흡착제로서 우수한 성능을 나타내기 위해서는, 메조세공 실리카 폼의 기공 부피 및 기공의 크기가 중요한 역할을 함을 알 수 있다.

도 5에 나타난 바와 같이,

실시예 B-1의 이산화탄소 흡착제는 75 °C까지는 온도가 상승함에 따라 CO₂ 흡수량이 증가하고, 온도가 약 75 °C를 초과할 경우, CO₂ 흡수량 증가가 관찰되지 않음을 알 수 있다. 이는, 온도가 증가함에 따라, PEI가 유연해지고, CO₂ 친화적(CO₂-affinity)인 사이트가 CO₂에 보다 더 많이 노출되며, CO₂가 이용가능한 기공 공간(space)도 어느정도 증가하여, 채널로의 CO₂ 확산도 빨라지기 때문이다.

[0213] 상기 도 5의 결과에 따라, 본 실험에 3에서는 75 °C에서 CO₂ 흡착 시험을 실시 하였다.

[0215] 도 6 및 상기 표 4에 나타난 바와 같이,

[0216] 본 발명의 실시예 B-1의 이산화 탄소 흡착제의 CO₂ 흡착 용량은 99.99% CO₂의 존재 하에서 4.7 mmol/g의 흡착량을 나타낸다. 이는 PEI의 함침량이 적은 실시예 B-2 내지 B-4보다 우수한 이산화탄소 흡착효과이며, 이는 상술한 바와 같이, PEI의 함침량이 이산화탄소 흡착량과 비례하기 때문이다.

[0217] 또한, 5회에 걸쳐 이산화탄소 흡착-탈착 성능을 평가한 결과, 반복 실시하는 동안 흡착성능의 변화가 거의 없으며, 주기 안정성을 나타내는 것을 확인할 수 있다.

[0219] <실험예 4> 희토류 금속 이온 회수제의 특성 분석

[0220] 본 발명에 따른 실시예 C에서 제조한 메조세공 실리카 폼을 포함하는 희토류 금속 이온 회수제의 특성을 분석하였다.

[0221] FT-IR 스펙트라 분석 결과를 도 7에, XPS 분석 결과를 도 8에 나타내었으며, 실험예 2와 동일한 방법으로 조직 특성을 분석하여 표 5에 나타내었다.

[0223] 도 7은 실시예 A-1에서 제조한 메조세공 실리카 폼(MSF-4), 실시예 C의 단계 1에서 제조한 APTES가 함침된 메조세공 실리카 폼(APTES/MSF-4) 및 실시예 C의 단계 2에서 제조한 EDTA(APTES)가 함침된 메조세공 실리카 폼(EDTA(APTES)/MSF-4)의 FT-IR 스펙트라를 나타낸 것이다. (a) 실시예 C의 단계 2에서 제조한 EDTA(APTES)가 함침된 메조세공 실리카 폼(EDTA(APTES)/MSF-4), (b) 실시예 C의 단계 1에서 제조한 APTES가 함침된 메조세공 실리카 폼(APTES/MSF-4), 및 (c) 실시예 A-1에서 제조한 메조세공 실리카 폼(MSF-4).

[0225] 하기 표 5는 실험예 4에서 분석한 조직특성을 분석한 결과를 정리하여 나타낸 것이다.

표 5

샘플	S _{BET} (m ² /g)	V _{pore} (cm ³ /g)	D _w (nm)	D _c (nm)	N (mmol/g)
MSF-4	366	1.88	10.3	32.3	-
APTES/MSF-4	246	1.07	9.2	29.0	3.4
EDTA(APTES)/MSF-4	187	0.81	8.0	26.0	5.9

[0228] 상기 표 5에서,

[0229] MSF-4는 실시예 A-1에서 제조한 메조세공 실리카 폼이고,

[0230] APTES/MSF-4는 실시예 C의 단계 1에서 제조한 APTES가 함침된 메조세공 실리카 폼이고,

[0231] EDTA(APTES)/MSF-4는 실시예 C의 단계 2에서 제조한 EDTA(APTES)가 함침된 메조세공 실리카 폼이고,

[0232] D_w는 BJH 방법에 따라 탈착 브랜치(desorption branch)로부터 결정된 window의 직경이고,

[0233] D_c는 BJH 방법에 따라 흡착 브랜치(adsorption branch)로부터 결정된 cell 의 직경이고,

[0234] N은 EA에 의해 측정된 질소의 양이다.

[0236] 상기 표 5에 나타난 바와 같이,

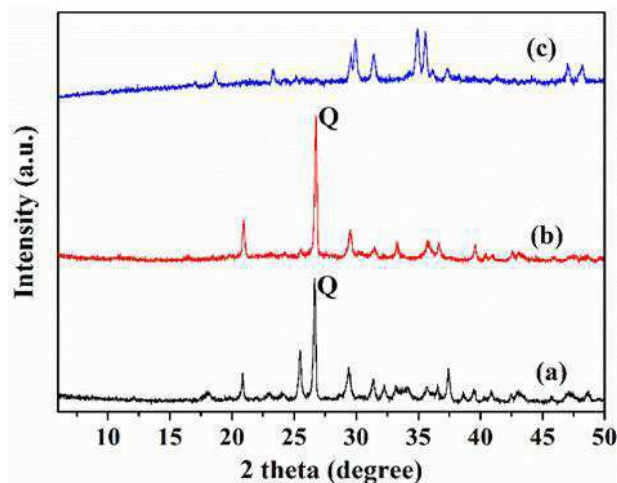
- [0237] 실시예 C의 제조단계가 진행될수록 기공의 표면적, 부피 및 직경이 감소하는 것을 알 수 있으며, 이로부터 메조세공 실리카 폼의 기능화가 성공적으로 진행됨을 알 수 있다. 즉, APTES 및 EDTA가 메조세공 실리카 폼에 성공적으로 함침이 이루어졌음을 알 수 있다.
- [0239] 도 7에 나타난 바와 같이,
- [0240] 806 및 1080 cm^{-1} 에서 인텐스 밴드(intense bands)는 Si-O-Si 대칭(symmetric) 및 비대칭(asymmetric) 스트레칭 모드(stretching mode)에 할당될 수 있다. APTES 기능화는 프로필(propyl) 체인의 CH_2 기의 -CH 스트레칭 주파수(stretching frequency)에 상응하는 2942 cm^{-1} 에서의 고유한 진동을 유발함을 알 수 있다. 또한, 하이드록실기 스트레칭 진동(stretching vibration)에 기인하는 3549 cm^{-1} 에서의 APTES/MSF-4의 프로파일(profile)에서 브로드 피크(broad peak)의 감소는 APTES와의 공유결합을 나타낸다. 나아가, EDTA(APTES)/MSF-4의 FT-IR 스펙트럼은 각각 C=O 및 C-N 스트레칭 진동에 상응하는 1650 cm^{-1} 및 1390 cm^{-1} 에서 피크를 나타내어 EDTA에 의한 기능화를 나타낸다.
- [0242] 상기 결과로부터, 본 발명에 따른 메조세공 실리카 폼에 EDTA(APTES)가 성공적으로 함침되었음을 알 수 있다.
- [0244] <실험예 5> 희토류 금속 이온 회수제의 희토류 금속 이온 회수 성능 평가
- [0245] 본 발명에 따른, 실시예 C의 메조세공 실리카 폼을 포함하는 희토류 금속 이온 회수제의 희토류 금속 이온 회수 성능을 평가하기 위하여 하기와 같은 실험을 수행하였으며, 그 결과를 도 8-9에 나타내었다. 희토류 금속 이온으로는, 발전소(power plant) 재(ash)에 함유된 희토류 원소 중, 가장 높은 농도를 나타내는 Nd^{3+} 를 사용하였다.
- [0247] 구체적으로,
- [0248] 특정 농도에서 Nd^{3+} 의 원액을 준비하고, 실시예 C에서 제조한 희토류 금속 이온 회수제(EDTA(APTES)/MSF-4)에 대한 Nd^{3+} 이온의 회분 흡착(batch adsorption)을 수행하였다. NaOH(0.01 M) 또는 HNO_3 (0.01 M)를 사용하여 용액의 pH를 2-9 범위로 조정하였다. 모든 흡착 시험은 적절하게 희석된 원액의 10 ml 분취량(aliquot)으로 수행되었다. 흡착제 바이알에 EDTA (APTES)/MSF-4 (10 mg)를 첨가하고 25 $^{\circ}\text{C}$ 및 200 rpm에서 6 시간 동안 작동하는 항온 워터베스 셰이커(thermostatic water-bath shaker)에서 용액을 평형시켰다.
- [0250] 도 8은 본 발명에 따른 희토류 금속 이온 회수제의 pH에 따른 Nd^{3+} 의 회수 성능 변화를 측정한 그래프이다.
- [0251] 도 9는 본 발명에 따른 희토류 금속 이온 회수제의 pH 6에서 Nd^{3+} 의 회수를 5회 반복한 결과를 나타낸 그래프이다.
- [0253] 도 8에 나타난 바와 같이,
- [0254] pH가 높아질수록, Nd^{3+} 의 흡착률이 증가하고 pH 6 이상부터는 흡착률이 더이상 증가하지 않는 것을 알 수 있다. 이는, 산성 pH 조건에서는 흡착 사이트(adsorption sites)의 프로톤화(protonation)로 인해 Nd^{3+} 이 감소하기 때문이며, 알칼리 조건에서는 Nd^{3+} 의 히드록실화가 Nd^{3+} 의 용해도를 감소시키기 때문이다.

- [0256] 도 9에 나타난 바와 같이,
- [0257] 반복 실험에도 90% 이상의 Nd^{3+} 흡착률을 유지하는 것을 확인하였다.

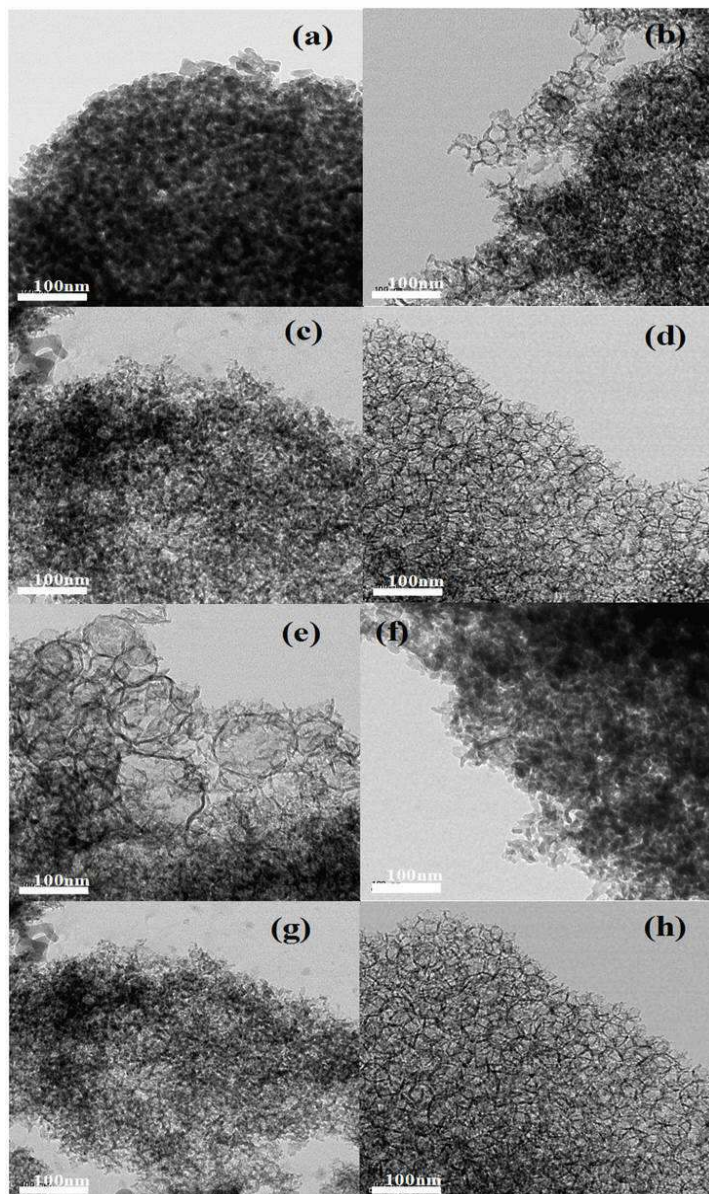
- [0259] 따라서, 상기와 같이, 본 발명의 화력발전소 비산재를 이용한 메조세공 실리카 폼의 제조방법은 무기산을 사용함으로써, 기공의 표면적, 직경 및 부피가 현저하게 우수한 메조세공 실리카 폼을 제조할 수 있고, 이를 사용하여 흡착률이 우수한 이산화탄소 흡착제 및 회수율이 우수한 희토류 금속 이온 회수제를 제조할 수 있다.
- [0260] 즉, 산업부산물인 비산재로부터 세공부피와 비표면적이 높은 다공성실리카를 제조하고, 이를 지지체로 이용하여 기체상 이산화탄소 흡착용 흡착제 및 용액상 희토류금속을 회수하는 회수제로 적용하였으며 상기 흡착제 및 회수제는 우수한 이산화탄소 흡착률 및 희토류 금속 이온 회수율을 나타내는 효과를 나타낸다. 이에 따라, 본 발명에 따른 화력발전소 비산재를 이용한 메조세공 실리카 폼의 제조방법은 산업폐기물 재활용을 통한 친환경 다공성 소재 개발 및 이를 현장에서 발생하는 오염원에 대한 제거처리용 흡착제의 제조에 유용하게 사용될 수 있다.

도면

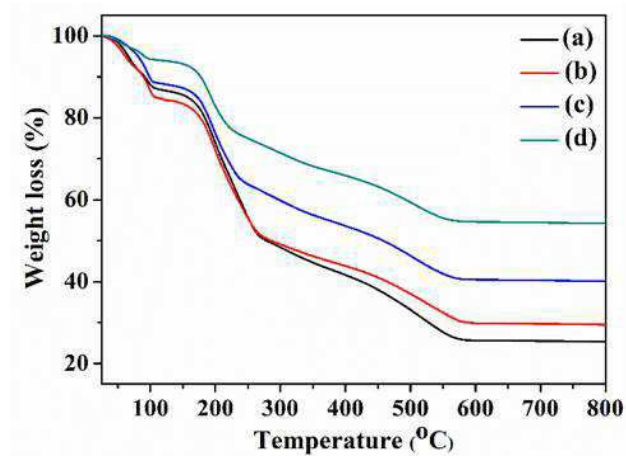
도면1



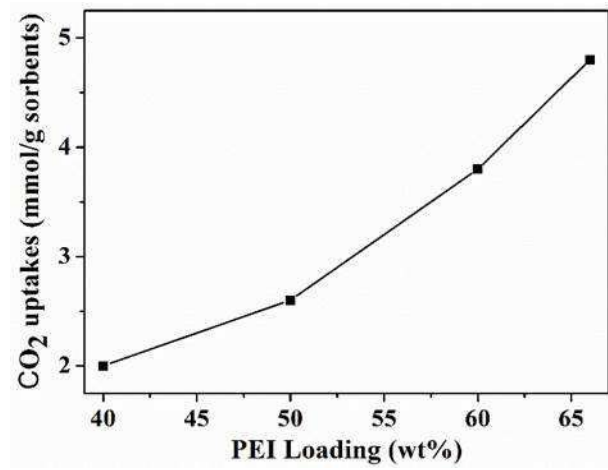
도면2



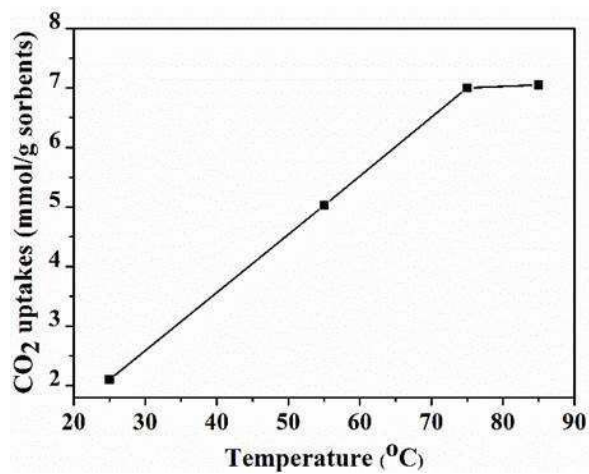
도면3



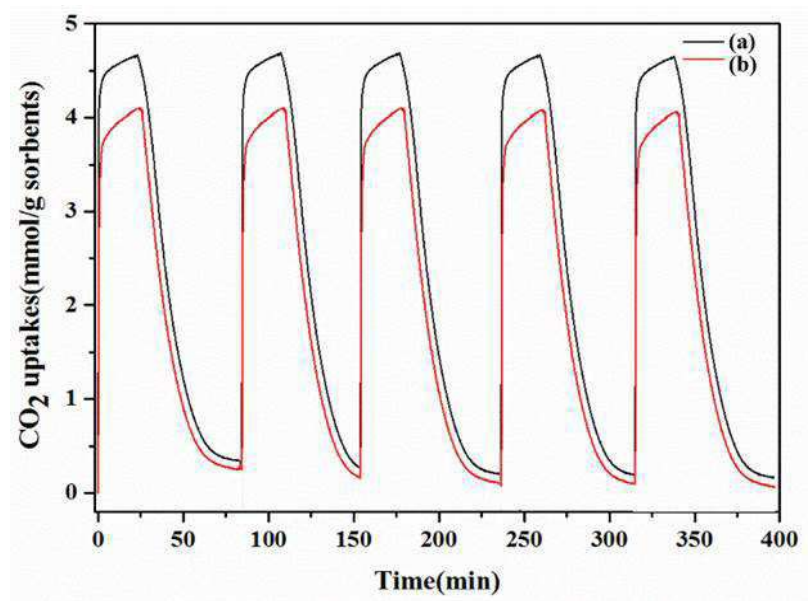
도면4



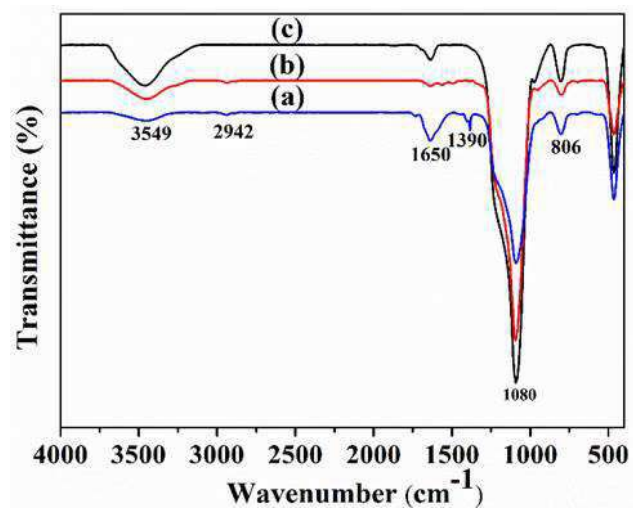
도면5



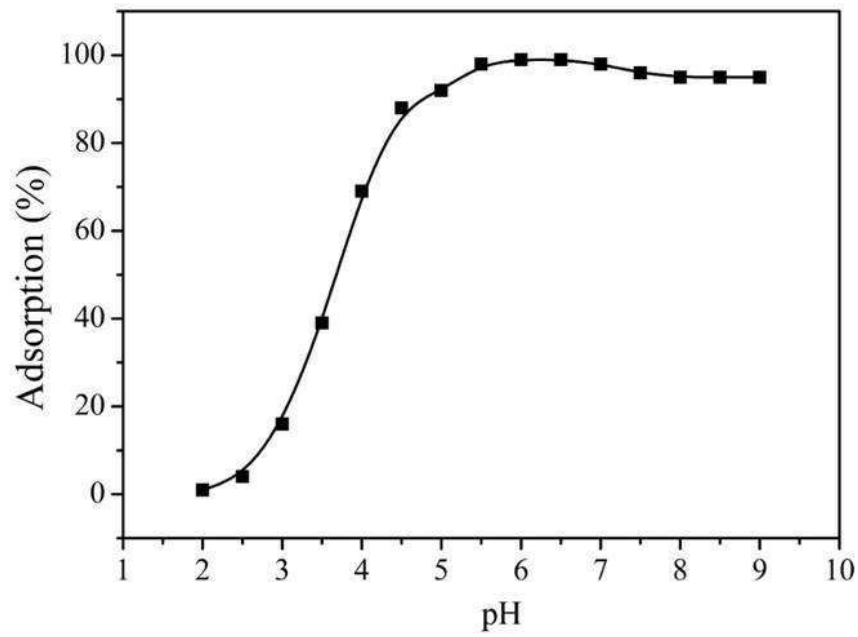
도면6



도면7



도면8



도면9

