



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2012-0007882
(43) 공개일자 2012년01월25일

(51) Int. Cl.

C01B 39/46 (2006.01) C01B 37/02 (2006.01)

B01J 20/18 (2006.01) B09B 3/00 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2010-0068660

(22) 출원일자 2010년07월15일

심사청구일자 2010년07월15일

(71) 출원인

인하대학교 산학협력단

인천광역시 남구 인하로 100, 인하대학교 (용현동)

(72) 발명자

안화승

인천광역시 남구 인하로 100, 인하대학교 (용현동)

윤한결

인천광역시 남구 인하로 100, 인하대학교 (용현동)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

이원희

전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 화력발전소 바닥재를 이용한 제올라이트 및 메조 세공 실리카 물질의 제조방법 및 이에 따라 제조된 제올라이트 및 메조 세공 실리카물질을 포함하는 이산화탄소 흡착제

(57) 요약

본 발명은 화력발전소 바닥재를 이용한 제올라이트 및 메조 세공 실리카 물질의 합성과 이를 이용한 이산화탄소 흡착제 제조에 관한 것으로, 상세하게는

화력발전소 바닥재를 분쇄기를 이용하여 분쇄하는 단계(단계 1);

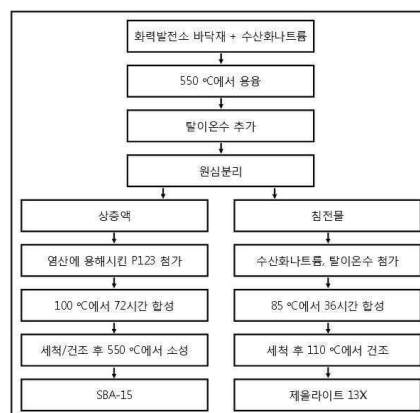
상기 단계 1에서 분쇄된 바닥재를 수산화나트륨 분말과 함께 알칼리 용융하는 단계(단계 2);

상기 단계 3의 용융된 바닥재와 물을 혼합하여 실리카와 알루미늄을 침전시키는 단계(단계 3);

상기 단계 3의 혼합용액에서 상층액을 분리하여 메조 세공 물질을 합성하는 단계(단계 4); 및 상기 단계 3의 혼합용액 침전물로 제올라이트 13X를 합성하는 단계(단계 5)를 포함하는 것을 특징으로 하는 화력발전소 바닥재를 이용한 제올라이트 및 메조 세공 실리카 물질의 제조방법을 제공한다.

따라서 본 발명의 화력발전소 바닥재를 사용하여 제조한 제올라이트는 폐기물을 고부가가치 이산화탄소 흡착제로 재활용하는 경제적인 효과를 창출하는 동시에, 바닥재 추출 과정에서 얻는 추출된 실리카와 발생하는 알칼리 용액을 메조 세공 물질을 만드는데 사용함으로써 전체적인 실리카 재사용 비율을 높이고, 제올라이트 합성에 부가적으로 발생하는 폐수 처리에 따른 환경오염 문제를 해결할 수 있다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

진초

인천광역시 남구 인하로 100, 인하대학교 (용현동)

김준

인천광역시 남구 인하로 100, 인하대학교 (용현동)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2007MCC12P1030202009

부처명 지식경제부

연구관리전문기관

연구사업명 에너지·자원기술개발사업

연구과제명 화력발전소 폐자원으로부터 실리카/알루미나 추출 및 이를 이용한 친환경소재 합성

기여율

주관기관 한국지질자원연구원

연구기간 2009년 10월 01일 ~ 2010년 09월 30일

특허청구의 범위

청구항 1

화력발전소 바닥재를 분쇄기를 이용하여 분쇄하는 단계(단계 1);

상기 단계 1에서 분쇄된 바닥재를 수산화나트륨 분말과 함께 알칼리 용융하는 단계(단계 2);

상기 단계 3의 용융된 바닥재와 물을 혼합하여 실리카와 알루미늄을 침전시키는 단계(단계 3);

상기 단계 3의 혼합용액에서 상층액을 분리하여 메조 세공 물질을 합성하는 단계(단계 4);

및 상기 단계 3의 혼합용액 침전물로 제올라이트 13X를 합성하는 단계(단계 5)를 포함하는 것을 특징으로 하는 화력발전소 바닥재를 이용한 제올라이트 및 메조 세공 실리카 물질의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 단계 1은 분쇄기를 이용하여 화력발전소 바닥재를 직경 100 μm 이하로 분쇄하는 것을 특징으로 하는 화력발전소 바닥재를 이용한 제올라이트 및 메조 세공 실리카 물질의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 단계 2의 분쇄된 바닥재와 수산화나트륨 분말은 1 : 1 내지 1.5 중량비로 혼합되어 용융되는 것을 특징으로 하는 화력발전소 바닥재를 이용한 제올라이트 및 메조 세공 실리카 물질의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 단계 2의 용융은 500 내지 700 $^{\circ}\text{C}$ 에서 수행되는 것을 특징으로 하는 화력발전소 바닥재를 이용한 제올라이트 및 메조 세공 실리카 물질의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 단계 3의 물은 용융된 바닥재 무게의 3 내지 5배에 해당하는 양으로 넣어주는 것을 특징으로 하는 화력발전소 바닥재를 이용한 제올라이트 및 메조 세공 실리카 물질의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 단계 4의 메조세공물질의 합성은

상기 상층액을 폴리에틸렌 글리콜-블록-폴리프로필렌글리콜-블록-폴리에틸렌글리콜(Poly(ethylene glycol)-block-poly(propylene glycol)-block-poly(ethylene glycol), P123이 용해된 염산에 넣어주는 단계(단계 A);

상기 단계 A의 혼합용액을 교반한 후 염산과 탈 이온수를 넣어주는 단계(단계 B);

상기 단계 B의 혼합액을 숙성시키고 고온에서 소성하는 단계(단계 C)를 포함하는 것을 특징으로 하는 화력발전소 바닥재를 이용한 제올라이트 및 메조 세공 실리카 물질의 제조방법.

청구항 7

제6항의 제조방법을 통해 제조된 메조 세공 실리카 물질을 폴리에틸렌이민(PEI)과 메탄올의 혼합용액에 분산시

키고 용매를 증발시키는 것을 포함하는 PEI가 함침된 메조 세공 실리카물질의 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 단계 5의 제올라이트 13X의 합성은

상기 침전물에 수산화나트륨과 탈 이온수를 혼합하는 단계(단계 a);

상기 단계 a의 혼합용액을 교반한 후 수열합성하는 단계(단계 b);

및 합성된 물질을 과량의 탈 이온수로 세정하고 여과분리한 후 건조하는 단계(단계 c)를 포함하는 것을 특징으로 하는 화력발전소 바닥재를 이용한 제올라이트 및 메조 세공 실리카 물질의 제조방법.

청구항 9

제8항에 있어서, 상기 단계 a의 침전물과 수산화나트륨이 혼합되는 중량비는 침전물 11.58g에 수산화나트륨 2 내지 3.2 g 인 것을 특징으로 하는 화력발전소 바닥재를 이용한 제올라이트 및 메조 세공 실리카 물질의 제조방법.

청구항 10

제8항에 있어서, 상기 단계 a의 침전물 중 실리카(SiO_2)와 알루미늄(Al_2O_3)은 1.5 ~ 2.0 : 1 중량% 인 것을 특징으로 하는 화력발전소 바닥재를 이용한 제올라이트 및 메조 세공 실리카 물질의 제조방법.

청구항 11

제8항에 있어서, 상기 단계 b의 수열합성은 24 내지 48 시간 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 화력발전소 바닥재를 이용한 제올라이트 및 메조 세공 실리카 물질의 제조방법.

청구항 12

제8항을 통해 제조된 제올라이트 13X를 탈 이온수, 세피오라이트(sepiolite)분말 및 셀룰로오스와 혼합하는 것을 특징으로 하는 제올라이트 13X 펠렛의 제조방법.

청구항 13

1항, 제6항, 제7항 및 제8항 중 어느 한 항의 제조방법에 의해 제조된 제올라이트 및 메조 세공 실리카 물질.

청구항 14

제13항에 따른 제올라이트 및 메조 세공 실리카 물질을 포함하는 이산화탄소 흡착제.

명 세 서

기술 분야

본 발명은 화력발전소 바닥재를 이용한 제올라이트 및 메조 세공 실리카 물질의 제조방법 및 제조된 제올라이트 및 메조 세공 실리카물질을 포함하는 이산화탄소 흡착제에 관한 것으로, 상세하게는 수거된 화력발전소 바닥재에 수산화나트륨을 가한 뒤 열처리 후 용해하여 실리카와 알루미늄을 추출하고, 이를 이용하여 제조하는 이산화

[0001]

탄소 흡착제에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 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 알루미나를 다량 포함한 석탄회(ash)가 남게 된다. 석탄회는 화력발전소에서 석탄을 연소시킨 후 발생하는 매우 미세한 분말 상태 물질로서, 비산재(fly ash)와 바닥재(bottom ash)로 나누어진다. 석탄회는 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 Cl 등으로 구성되어있다.
- [0003] 현재 비산재를 이용한 제올라이트 전환은 주로 다양한 종류의 제올라이트 합성과 시멘트 혼합재나 벽돌 혼합재로 70%가 넘는 높은 재활용 율을 나타내고 있다.
- [0004] 그러나 비산재의 활발한 재활용률에 반하여, 바닥재는 1 cm 이하로 파쇄 후에 해수와 함께 매립장으로 이송하여 매립되는 실정이다. 매립되고 있는 석탄회의 바닥재는 환경오염을 초래하며 매립시설 및 매립양이 늘어남에 따라 인근 주민과의 마찰이나 매립 시설 확장 등 환경 문제를 야기할 수 있다.
- [0005] 이에 본 발명자들은 알칼리 용융 방법을 이용한 실리카 추출액 및 이에 의해 발생하는 침전 물질을 사용하여 다공성 흡착제 물질을 합성함으로써, 온실가스 포집 기술에 활용 가능한 고성능 흡착성능을 가지는 제올라이트 및 메조 세공 실리카 물질을 개발하였다. 순수한 제올라이트 13X와 유사한 물성을 얻기 위해 바닥재로부터 실리카 및 알루미나를 추출하여 제올라이트 13X에 해당하는 합성 전구체의 조성 비율을 조절하였고, 추출된 실리카 액을 메조 세공 실리카 물질의 제조에 사용함으로써 재활용 효율을 보다 높일 수 있었다. 또한 이를 이용한 이산화탄소 흡착 특성 연구를 통해 실제 산업 응용의 가능성을 확인할 수 있었다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0006] 본 발명의 목적은 화력발전소 바닥재에 함유된 실리카를 추출함으로써 침전된 바닥재 부분의 실리카/알루미나 비율을 조절하고, 이 추출 후 얻어지는 바닥재 침전물을 이용하여 제올라이트 13X를 합성하고, 이로 인하여 이산화탄소 흡착 분리에 적용할 수 있는 우수한 이산화탄소 흡착능을 갖는 다공성 물질들, 실리카가 추출된 용액을 분리/이용하여 바닥재의 재활용률을 높일 수 있는 메조세공 물질 및 제조된 메조 세공 물질에 아민계 고분자 물질을 담지한 고체 흡수제를 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

- [0007] 상기의 목적을 달성하기 위하여 화력발전소 바닥재를 분쇄기를 이용하여 분쇄하는 단계(단계 1); 상기 단계 1에서 분쇄된 바닥재를 수산화나트륨 분말과 함께 알칼리 용융하는 단계(단계 2); 상기 단계 3의 용융된 바닥재와 물을 혼합하여 실리카와 알루미나를 침전시키는 단계(단계 3); 상기 단계 3의 혼합용액에서 상층액을 분리하여 메조 세공 물질을 합성하는 단계(단계 4); 및 상기 단계 3의 혼합용액 침전물로 제올라이트 13X를 합성하는 단계(단계 5)를 포함하는 것을 특징으로 하는 화력발전소 바닥재를 이용한 제올라이트 및 메조 세공 실리카 물질의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

- [0008] 본 발명의 화력발전소 바닥재를 이용한 제올라이트 및 메조 세공 실리카 물질의 제조방법 및 제조된 제올라이트 및 메조 세공 실리카물질을 포함하는 이산화탄소 흡착제에 따르면, 제조된 제올라이트 및 메조세공 물질계열의

다공성 소재는 시약급 실리카 알루미늄 원을 사용하여 제조한 같은 종의 분자체 물질과 차이가 없는 물성을 가짐으로 흡착제, 촉매 및 기타 탄소나노튜브 등의 주형물질로 활용이 가능하다. 또한 지구온난화의 원인이 되는 이산화탄소 발생의 주원인인 화력발전소에서 자체 발생하는 폐자원을 재활용해서 이산화탄소 제거용 흡착제로 사용할 수 있는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

- [0009] 도 1은 본 발명의 제올라이트 13X와 메조세공 실리카 SBA-15의 제조방법의 개략도이고,
 도 2는 본 발명의 화력발전소 바닥재 재활용 개념의 모식도이고,
 도 3은 펠렛화하여 제조된 제올라이트 13X 펠렛의 사진이고,
 도 4는 PEI가 함침된 SBA-15 흡착제가 이산화탄소를 흡착하는 것의 모식도이고,
 도 5는 화력발전소 바닥재의 X선 회절분석 그래프이고,
 도 6은 제올라이트 13X 시료의 X선 회절 분석 그래프이고,
 도 7은 합성된 제올라이트 13X 시료의 주사전자현미경 사진이고,
 도 8은 수산화나트륨 첨가량 변화에 의해 합성된 제올라이트 13X의 X선 회절 분석 그래프이고,
 도 9는 제올라이트 13X 시료의 이산화탄소 흡착 등온선 그래프이고,
 도 10은 메조세공 실리카 SBA-15의 X선 회절분석 그래프이고,
 도 11은 메조세공 실리카 SBA-15의 주사전자현미경 사진이고,
 도 12은 PEI가 함침된 SBA-15 흡착제를 사용한 이산화탄소 흡착 반복 실험 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0010] 이하, 본 발명을 상세하게 설명한다.
- [0011] 본 발명은 화력발전소 바닥재를 분쇄기를 이용하여 분쇄하는 단계(단계 1); 상기 단계 1에서 분쇄된 바닥재를 수산화나트륨 분말과 함께 알칼리 용융하는 단계(단계 2); 상기 단계 2의 용융된 바닥재와 물을 혼합하여 실리카와 알루미늄을 침전시키는 단계(단계 3); 상기 단계 3의 혼합용액에서 상층액을 분리하여 메조 세공 물질을 합성하는 단계(단계 4); 및 상기 단계 3의 혼합용액 침전물로 제올라이트 13X를 합성하는 단계(단계 5)를 포함하는 것을 특징으로 하는 화력발전소 바닥재를 이용한 제올라이트 및 메조 세공 실리카 물질의 제조방법을 제공하며, 본 발명의 개략적인 순서 및 원리는 도 1과 도 2에 나타내었다.
- [0012] 이하 본 발명을 각 단계별로 상세히 설명한다.
- [0013] 본 발명의 단계 1은 화력발전소 바닥재를 분쇄기를 이용하여 분쇄하는 단계이다. 화력발전소용 보일러 바닥에 쌓이는 바닥재는 그 입경이 대략 100 μm ~ 수 cm 정도로 넓게 분포하고 있다. 이에 상기 바닥재를 분쇄기를 이용하여 100 μm 이하의 직경을 갖도록 분쇄하여 반응이 일어날 수 있는 비표면적을 증가시킴으로써 바닥재를 제올라이트로 합성하기 위한 최적의 바닥재로 조성하는 것이 바람직하다.
- [0014] 본 발명의 단계 2는 상기 단계 1에서 분쇄된 바닥재를 수산화나트륨 분말과 함께 알칼리 용융하는 단계이다. 이때 분쇄된 바닥재와 수산화나트륨 분말은 1 : 1 내지 1.5의 중량비로 균일하게 혼합되는 것이 바람직하다.
- [0015] 수산화나트륨 분말의 중량비가 상기 범위를 초과하게 되면, 잔여 나트륨의 양이 많아지게 되는 문제점이 있으며, 수산화나트륨 분말의 중량비가 상기 범위 미만일 경우에는 용융이 잘 되지 않는 문제점이 있다. 따라서

제올라이트 합성시 문제를 야기할 수 있다.

- [0016] 또한 상기 단계 2에서의 알칼리 용융은 500 내지 700 °C의 온도에서 1시간 동안 수행되는 것이 바람직하다.
- [0017] 만약 500 °C미만의 온도에서는 용융이 제대로 수행되지 않는 문제점이 발생하며, 700 °C를 초과하는 온도에서는 불필요한 온도까지 가열로 인한 경제적인 손실이 생기는 문제점이 있다.
- [0018] 본 발명의 단계 3은 상기 단계 2의 용융된 바닥재와 물을 혼합하여 실리카와 알루미늄을 침전시키는 단계이다. 이때 용융된 바닥재에 혼합되는 물의 양은 용융된 바닥재 무게의 3 내지 5배에 해당하는 양을 혼합하는 것이 바람직하다.
- [0019] 만약 혼합되는 물의 양이 상기 범위를 넘어서 너무 많거나 적으면 추후 침전물을 분리하여 제올라이트를 합성하였을 때 그 결정화도가 떨어지는 문제점이 발생한다.
- [0020] 상기 단계 4는 단계 3의 혼합용액에서 상층액을 분리하여 메조 세공 물질을 합성하는 단계로서, 상세하게는 상층액을 폴리에틸렌 글리콜-블록-폴리프로필렌글리콜-블록-폴리에틸렌글리콜(P123, Poly(ethylene glycol)-block-poly(propylene glycol)-block-poly(ethylene glycol))이 용해된 염산에 넣어주는 단계(단계 A); 상기 단계 A의 혼합용액을 교반한 후 염산과 탈 이온수를 넣어주는 단계(단계 B); 상기 단계 B의 혼합액을 숙성시키고 고온에서 소성하는 단계(단계 C)를 포함할 수 있다.
- [0021] 상기 단계 A는 상층액을 염산을 용매로서 사용한 폴리에틸렌 글리콜-블록-폴리프로필렌글리콜-블록-폴리에틸렌글리콜(P123)과 반응을 시키는 단계이다.
- [0022] 또한 상기 단계 B는 단계 A를 통해 생성된 혼합용액을 교반을 시켜준 후 염산과 탈 이온수를 추가로 더 넣어주는 단계이며, 단계 C는 단계 B의 혼합액을 반응이 일어나도록 숙성시킨 후 고온에서 소성을 하는 단계이다.
- [0023] 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 (self-assembly)되어 메조 세공 물질을 형성하게 된다. 상기 메조 세공 물질은 메조 세공 물질과 교질입자의 복합 물질로서, 상기 교질입자를 고온에서 태워 제거하여야 메조 세공 물질을 얻을 수 있다. 이때 소성하는 온도가 낮으면 교질 입자의 제거가 완전하지 않고, 온도가 너무 높으면 메조 세공 물질의 구조가 붕괴될 수 있기 때문에 500 내지 600 °C의 온도에서 소성이 이루어져야 한다.
- [0024] 또한 본 발명은 상기 메조 세공 물질의 합성하는 방법을 통해 제조된 메조세공 실리카 물질을 폴리에틸렌이민 (PEI)과 메탄올의 혼합용액에 분산시키고 용매를 증발시킴으로써 PEI가 함침된 메조 세공 실리카 물질을 제조하는 방법을 제공하며, PEI가 함침된 SBA-15 흡착제가 이산화탄소를 흡착하는 것의 모식도는 도 4에 나타내었다.
- [0025] PEI가 함침된 메조 세공 실리카 물질은 뛰어난 이산화탄소 흡착능을 가지며, 이산화탄소 흡착제로서 산업적으로 충분히 적용가능할 것으로 기대된다.
- [0026] 한편, 본 발명의 단계 5는 혼합용액 침전물로 제올라이트 13X를 합성하는 단계로서 상세하게는 침전물에 수산화나트륨과 탈 이온수를 혼합하는 단계(단계 a);상기 단계 a의 혼합용액을 교반한 후 수열합성하는 단계(단계 b);및 합성된 물질을 과량의 탈 이온수로 세정하고 여과분리한 후 건조하는 단계(단계 c)를 포함할 수 있다.
- [0027] 이때, 상기 단계 a의 침전물과 수산화나트륨이 혼합되는 중량비는 침전물 11.58g에 수산화나트륨 2 내지 3.2 g 인 것이 바람직하다.

- [0028] 수산화나트륨 분말이 3.2 g을 초과하게 되면 잔여 나트륨의 양이 많아지게 되는 문제점이 있으며, 수산화나트륨 분말이 2 g 미만인 경우에는 용융이 잘 되지 않는 문제점이 있다. 따라서 제올라이트 합성시 문제를 야기할 수 있다.
- [0029] 또한, 상기 단계 a의 침전물은 실리카(SiO_2)와 알루미늄(Al_2O_3)의 중량비가 1.5 내지 2.0 : 1 중량% 인 것이 바람직하다. 상기 범위의 중량비를 가지는 침전물은 범위를 벗어나는 중량비를 가지는 침전물과 비교하여 더 높은 물성을 가지는 제올라이트 13X를 합성할 수 있으며, 따라서 잉여 실리카를 추출하여 제거하여 상기 범위의 실리카(SiO_2)와 알루미늄(Al_2O_3)의 중량비를 가지는 침전물을 생성시키는 것이 바람직하다.
- [0030] 상기 단계 b는 단계 a의 혼합용액을 교반한 후 수열합성하는 단계이다. 이때, 상기 수열합성은 24 내지 48 시간 동안 수행하는 것이 바람직하다. 수열합성을 24시간 미만으로 수행하게 되면 제올라이트 13X가 형성되지 않는 문제점이 있으며, 48시간을 초과하여 수열합성을 수행하여도 제올라이트 13X의 물성이 더 이상 향상되지 않는다.
- [0031] 또한 본 발명은 상기의 제조방법을 통해 제조된 제올라이트 13X를 탈 이온수, 세피오라이트(sepiolite)분말 및 셀룰로오스와 혼합하여 제올라이트 13X 펠렛을 제조하는 제올라이트 13X 펠렛의 제조방법을 제공하며, 제조된 펠렛의 모습을 도 3에 나타내었다.
- [0032] 상기 제올라이트 13X 펠렛의 제조방법을 통하여 제올라이트 13X에 기계적 강도를 부여할 수 있으며, 분말형뿐만 아니라 펠렛형 제올라이트 13X 흡착제로서도 응용할 수 있는 효과가 있다.
- [0033] 한편 본 발명은 상기 제조방법들에 의해 제조된 제올라이트 및 메조 세공 실리카 물질을 제공한다.
- [0034] 본 발명의 제조방법들에 의해 제조된 제올라이트 및 메조 세공 실리카 물질은 비표면적이 큰 장점으로 인하여 이산화탄소 흡착제로서 사용되기에 적합한 이산화탄소 흡수능을 가지는 특징이 있다.
- [0035] 또한, 본 발명은 상기 제올라이트 및 메조 세공 실리카 물질을 포함하는 이산화탄소 흡착제를 제공한다.
- [0036] 본 발명의 화력발전소 바닥재를 재활용하여 제조된 이산화탄소 흡착제는 시약급 원료를 사용하여 제조되는 흡착제들과 비교하여 뒤지지 않는 흡수능을 가지므로 환경적인 측면뿐만 아니라 산업적인 측면에서도 효과적이다.
- [0037] 이하, 본 발명을 실시예에 의하여 상세하게 설명한다. 단, 하기의 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기의 실시예에 의하여 한정되는 것은 아니다.
- [0038] <제조예 1>
- [0039] 화력발전소 바닥재로부터 실리카 및 알루미늄의 추출
- [0040] 분쇄기를 이용하여 화력발전소 바닥재를 분쇄하고 100 μm 의 체를 사용하여 100 μm 이하의 크기를 가지는 바닥재 분말을 제조하였다. 상기 바닥재 분말 10 g을 12 g 수산화나트륨(NaOH) 과 600 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도에서 1시간 동안 반응시킨 후, 상온까지 냉각하였다. 상기 반응 물질을 다시 100 μm 이하로 분쇄하였고, 88 g의 탈 이온수를 넣어주었다. 상기 혼합용액을 상온에서 24시간 교반하여 실리카와 알루미늄을 추출하였다.

실시예 1

[0041] 화력발전소 바닥재로부터의 제올라이트 13X의 합성 1

[0042] 본 발명의 제조예 1에 의해 제조된 혼합 용액 중 상층액을 제거하고 남은 침전물의 11.58 g 에 수산화나트륨 3 g과 탈 이온수 40 g을 넣어 주었다. 상기 혼합 용액을 상온에서 6시간 교반 후 85 ℃의 온도의 밀봉된 용기에 서 36시간 동안 수열 합성을 수행하였다. 수열합성된 물질은 과량의 탈 이온수로 세정하고 여과시켜 분리한 후, 110 ℃에서 12시간 동안 건조하여 제올라이트 13X를 합성하였다.

실시예 2

[0043] 화력발전소 바닥재로부터의 제올라이트 13X의 합성 2

[0044] 침전물 11.58 g에 수산화나트륨 2g을 첨가한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 수행하여 제올라이트 13X를 합성하였다.

실시예 3

[0045] 화력발전소 바닥재로부터의 제올라이트 13X의 합성 3

[0046] 침전물 11.58 g에 수산화나트륨 2.5g을 첨가한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 수행하여 제올라이트 13X를 합성하였다.

실시예 4

[0047] 화력발전소 바닥재로부터의 제올라이트 13X의 합성 4

[0048] 침전물 11.58 g에 수산화나트륨 3.2g을 첨가한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 수행하여 제올라이트 13X를 합성하였다.

실시예 5

[0049] 화력발전소 바닥재로부터의 제올라이트 13X의 합성 5

[0050] 수열합성을 수행한 시간이 12시간인 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 수행하여 제올라이트 13X를 합성하였다.

실시예 6

[0051] 화력발전소 바닥재로부터의 제올라이트 13X의 합성 6

[0052] 수열합성을 수행한 시간이 24시간인 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 수행하여 제올라이트 13X를 합성하였다.

실시예 7

[0053] 화력발전소 바닥재로부터의 제올라이트 13X의 합성 7

[0054] 수열합성을 수행한 시간이 48시간인 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 수행하여 제올라이트 13X를 합성하였다.

다.

실시예 8

[0055] 제올라이트 13X의 펠렛 제조 1

[0056] 본 발명의 실시예 1에 의해 합성된 제올라이트 13X에 기계적인 강도를 가하기 위해 제올라이트 13X을 펠렛화 하였다. 17 g의 제올라이트 13X에 탈 이온수 40 g, 7.3 g의 세피오라이트 분말을 넣어주고 바인더로 혼합하여 균 일한 혼합물이 되도록 반죽하였다. 1.5 g의 셀룰로오스와 14.4 g의 탈 이온수의 혼합물을 추가로 넣어주고 전체 물질이 균일한 혼합물이 될 때까지 잘 반죽한 후, 1시간 상온에 방치한 후에 적당한 모양과 크기로 제올라이트 13X의 펠렛을 제조하였고 제조된 펠렛의 사진은 도 3에 나타내었다.

실시예 9

[0057] 화력발전소 바닥재로부터 메조 세공 실리카 SBA-15합성

[0058] 본 발명의 제조예 1에 의해 제조된 혼합 용액을 원심 분리기를 사용하여 실리카 및 알루미늄이 추출된 상층액을 분리하였다. 분리된 용액 100 mL에 시약급 폴리에틸렌 글리콜-블록-폴리프로필렌글리콜-블록-폴리에틸렌글리콜 P123 {Poly(ethylene glycol)-block-poly(propylene glycol)-block-poly(ethylene glycol)} 3.6 g을 2몰 염산 150g에 녹인 후에 넣어주었다. 상기 혼합용액을 1시간 동안 교반 후에 25 g의 염산과 50 mL의 탈 이온수를 추가로 넣어주었고, 100 °C의 온도에서 72시간 합성 후에 550 °C에서 5시간 소성 하여 메조세공 실리카 SBA-15을 합 성하였다.

실시예 10

[0059] 폴리에틸렌이민이 함침된 메조세공 실리카 SBA-15의 합성

[0060] 45중량%의 비율로 폴리에틸렌이민(polyethyleneimine, PEI)을 메탄올에 넣고 15분간 교반하여 완전히 용해시키 고 글로브박스로 옮긴 후, 상기 실시예 9에서 합성된 SBA-15를 첨가하여 상온에서 교반하여 분산하였다. 글로브 박스를 감압하여 700 mmHg의 압력 하에서 70 °C의 온도로 16시간 동안 용매를 증발시켜주어 폴리에틸렌이민이 함침된 SBA-15을 합성하였다.

[0061] <비교예 1>

[0062] 실리카와 알루미늄의 추출을 제외한 제올라이트 13X의 합성

[0063] 본 발명의 제조예 1을 통해 얻어진 혼합용액을 85 °C의 온도에서 36시간 동안 밀봉 가열하여 제올라이트를 수열 합성하였다. 합성된 물질은 과량의 탈 이온수로 세정하고 여과하여 110 °C에서 12시간 동안 건조하여 화력발전 소 바닥재로부터 제올라이트 13X를 합성하였다.

[0064] <비교예 2>

[0065] 시약급 실리카와 알루미늄을 이용한 제올라이트 13X의 합성

[0066] 100 g의 탈 이온수에 100 g의 수산화나트륨과 97.5 g의 수산화알루미늄을 100 °C의 온도에서 녹인 후, 202.5 g 의 탈 이온수를 더 첨가해주었다. 상기 제조된 모액 100 g에 612 g의 탈 이온수와 59.12 g의 수산화나트륨을 첨 가하여 용해시켰다.

[0067] 상기 혼합모액 100 과 612 g의 탈 이온수, 219.7 g의 규산나트륨용액 및 59.12 g의 수산화나트륨을 혼합하여 30 분간 교반하였고, 이를 90 °C의 온도에서 8시간 합성하여 제올라이트 13X를 합성하였다.

- [0068] <비교예 3>
- [0069] 제올라이트 13X의 펠렛 제조 2
- [0070] 본 발명의 비교예 1에 의해 합성된 제올라이트 13X를 사용한 것을 제외하고 실시예 2와 동일하게 수행하여 제올라이트 13X의 펠렛을 제조하였다.
- [0071] <비교예 4>
- [0072] 제올라이트 13X의 펠렛 제조 3
- [0073] 본 발명의 비교예 2에 의해 합성된 제올라이트 13X를 사용한 것을 제외하고 실시예 2와 동일하게 수행되었으며, 제조된 펠렛의 사진을 도 3에 나타내었다.
- [0074] <실험예 1>
- [0075] 화력발전소 바닥재의 X-선 회절 분석
- [0076] 본 발명에 사용된 화력발전소 바닥재를 X-선 회절 분석을 통하여 분석하였고, 그 결과는 도 5에 나타내었다.
- [0077] 도 5에 나타난 바와 같이 본 발명에 사용된 화력발전소 바닥재는 실리카, 알루미늄 및 철 등의 주요 성분 외에도 불순물 피크가 검출되었다.
- [0078] 이를 통하여 화력발전소 바닥재는 실리카와 알루미늄 외에도 다른 불순물들을 다수 함유하는 것을 확인할 수 있었다.
- [0079] <실험예 2>
- [0080] 화력발전소 바닥재의 X-선 형광분광 분석
- [0081] 본 발명에 사용된 화력발전소 바닥재와 제조예 1을 실시한 후의 침전물질을 X-선 형광분광 분석을 통하여 분석하였고, 그 결과는 표 1에 나타내었다.
- [0082] 표 1에 나타난 바와 같이 화력발전소 바닥재에는 실리카, 알루미늄 및 철등의 주요성분 외에 다량의 불순물이 함유되어 있음을 알 수 있다.
- [0083] 또한, 제조예 1을 실시한 후의 침전물질에서도 실리카와 알루미늄 외의 불순물이 함유되어 있으나 출발물질인 바닥재와 비교하였을 때 불순물의 함량이 낮은 것을 알 수 있으며, 실리카의 함량이 낮아졌음을 알 수 있었다.

표 1

[0084]

시료명	원소 구성 (중량%)										
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	TiO ₂	MgO	Cl	K ₂ O	SO ₃	Na ₂ O	Total
바닥재	49.0	18.4	16.5	7.23	2.26	1.42	1.29	1.19	1.13	0.83	99.25
제조예 1 과정 후 침전 물질	35.0	17.0	12.6	6.95	2.07	0.12	0.20	0.57	0.14	24.3	98.95

- [0085] <실험예 3>
- [0086] 제올라이트 13X의 X-선 회절 분석 1
- [0087] 본 발명의 비교예 1, 2 및 실시예 1에서 합성된 제올라이트 13X를 X-선 회절 분석을 통하여 분석하였고, 그 결

과는 도 6에 나타내었다.

- [0088] 도 6에 나타난 바와 같이 본 발명의 비교예 1, 2 및 실시예 1에서 합성된 제올라이트 13X는 모두 동일한 격자간격에서 제올라이트 13X의 특성 피크를 나타내었다. 이를 통하여 합성된 세 시료 모두 제올라이트 13X의 결정구조를 가지는 것을 확인할 수 있었다.
- [0089] 또한, 본 발명의 실시예 1를 통해 합성된 제올라이트 13X의 강도가 비교예 1에서 합성된 제올라이트 13X의 강도보다 강한 것을 확인할 수 있었고, 이를 통하여 본 발명의 상층액을 분리하여 제올라이트 13X를 합성함으로써 더 높은 결정화도를 갖게 되는 것을 알 수 있었다.
- [0090] <실험예 4>
- [0091] 제올라이트 13X의 X-선 회절 분석 2
- [0092] 본 발명의 실시예 1 내지 4에서 합성된 제올라이트 13X를 X-선 회절 분석을 통하여 분석하였고, 그 결과는 도 7에 나타내었다.
- [0093] 도 7에 나타난 바와 같이 수산화나트륨의 첨가량을 변화시키며 합성한 제올라이트 13X의 X-선 회절 분석을 하였고, 그 결과 4 종류의 시료 모두 동일한 격자간격에서 제올라이트 13X의 특성 피크를 나타내는 것을 확인할 수 있었다.
- [0094] 또한, 수산화나트륨을 3 g 넣었을 때 가장 강한 강도를 나타내는 것을 알 수 있었다.
- [0095] <실험예 5>
- [0096] 제올라이트 13X의 주사전자현미경 분석
- [0097] 본 발명의 비교예 1, 2 및 실시예 1에 의해 합성된 제올라이트 13X를 주사전자현미경을 통해 분석하였고, 그 결과는 도 8에 나타내었다.
- [0098] 도 8에 나타난 바와 같이 세 종류의 시료 모두 동일한 형태를 가지는 것을 확인할 수 있었으며, 상기 비교예 1, 2 및 실시예 1에 의해 합성된 시료가 제올라이트 13X의 결정구조를 가지는 것을 알 수 있었다.
- [0099] <실험예 6>
- [0100] 제올라이트 13X의 X-선 형광 분광 분석
- [0101] 본 발명의 비교예 1, 2 및 실시예 1에 의해 합성된 제올라이트 13X를 X-선 형광 분광 분석을 통해 분석하였고, 그 결과는 하기 표 2에 나타내었다.
- [0102] 표 2에 나타난 바와 같이 비교예 1에 의해 합성된 제올라이트 13X의 실리카/알루미나 비율은 비교예 2와 실시예 1에 비하여 상대적으로 큰 값을 가지는 것을 확인할 수 있었다. 따라서 잉여 실리카를 추출하여 이를 제거하는 것이 높은 물성의 제올라이트를 합성하는데 바람직한 것을 알 수 있었으며, 상층액을 통해 분리되는 잉여 실리카를 이용하여 다른 실리카 물질을 합성하는 것이 가능함을 알 수 있었다.

표 2

시료명	원소 구성 (wt%)*		
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Si/Al
비교예 2	48.26	31.85	1.23/1
비교예 1	49.0	18.4	1.88/1
실시예 1	35.0	17.0	1.66/1

<실험예 7>

제올라이트 13X의 흡착등온 분석

본 발명의 비교예 1, 2 및 실시예 1에 의해 합성된 제올라이트 13X를 298K의 온도에서 CO₂를 흡착시키고 흡착된 CO₂의 양을 측정 하여 흡착등온 분석을 통해 분석하였고, 그 결과는 도 9에 나타내었다.

도 9에 나타난 바와 같이 비교예 2에 의해 합성된 제올라이트 13X가 1기압에서 가장 높은 흡착능(189 mg CO₂/g 흡착제)을 가지는 것을 확인할 수 있었다.

비교예 1 및 실시예 1에 의해 합성된 제올라이트 13X는 각각 135, 158(mg CO₂/g 흡착제)의 흡착능을 가지는 것을 확인할 수 있었다.

이를 통하여 제조예 1을 수행 후 상층액을 제거하는 것이 이산화탄소 흡착능의 증가에 더 바람직한 것을 알 수 있었다.

<실험예 8>

제올라이트 13X의 비표면적 분석 1

본 발명의 비교예 1, 2 및 실시예 1에 의해 합성된 제올라이트 13X의 표면에 77K의 온도 하에 N₂를 흡착시키고 흡착된 질소 가스 량을 측정 하여 BET식으로 계산하는 방법으로 시료의 비표면적을 분석하였고, 그 결과는 하기 표 3에 나타내었다.

표 3에 나타난 바와 같이 비교예 2에 의해 합성된 제올라이트 13X의 비표면적이 가장 높은 것을 알 수 있었다. 또한 실시예 1에 의해 합성된 제올라이트 13X의 비표면적이 비교예 1에 의해 합성된 제올라이트 13X보다 높은 비표면적을 가지는 것을 알 수 있었다. 이를 통하여 제조예 1을 수행 후 상층액을 제거하는 것이 이산화탄소 흡착능의 증가에 더 바람직한 것을 알 수 있었으며, 비표면적과 이산화탄소의 흡착능이 비례하는 것을 알 수 있었다.

표 3

시료명	비표면적 (BET, m ² /g)	세공부피 (cm ³ /g)
비교예 2	624	0.38
비교예 1	415	0.26
실시예 1	435	0.30

<실험예 9>

제올라이트 13X의 비표면적 분석 2

본 발명의 실시예 1, 5, 6 및 7에 의해 합성된 제올라이트 13X에 대하여 상기 실험예 8과 동일한 방법으로 비표

면적 분석을 수행하였고, 그 결과는 하기 표 4에 나타내었다.

- [0118] 표 4에 나타난 바와 같이 본 발명의 실시예 5에 의해 합성된 제올라이트 13X의 비표면적이 가장 낮았으며, 실시예 7에 의해 합성된 제올라이트 13X의 비표면적이 가장 높은 것을 확인할 수 있었다.
- [0119] 또한, 실시예 6의 수열합성을 24시간 동안 수행한 제올라이트 13X의 비표면적이 급격하게 늘어난 것을 알 수 있었으며, 실시예 1와 실시예 7의 비표면적은 큰 차이가 없는 것을 알 수 있었다.
- [0120] 따라서 본 발명의 특징인 수열합성을 24 내지 48시간 동안 수행하는 것이 바람직한 것을 확인할 수 있었다.

표 4

[0121]	합성시간	12시간	24시간	36시간	48시간
	비표면적 (m^2/g)	22	247	410	415

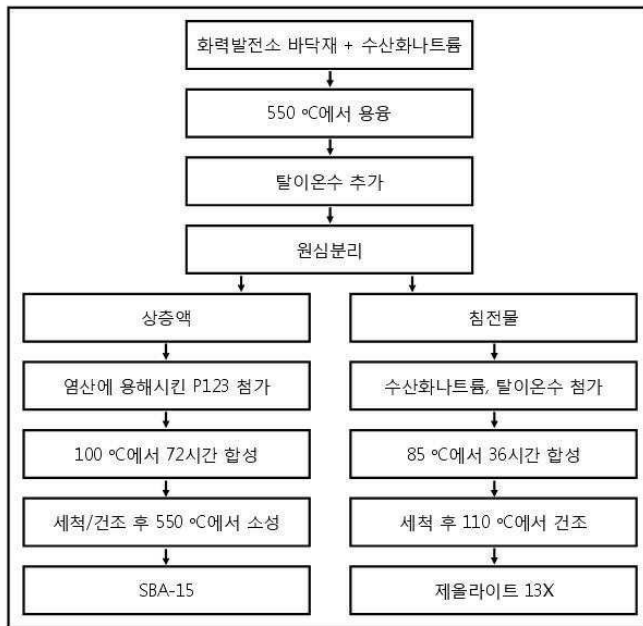
- [0122] <실험예 10>
- [0123] 메조 세공 실리카 SBA-15의 X-선 회절 분석
- [0124] 본 발명의 실시예 9에 의해 합성된 메조 세공 실리카 SBA-15를 X-선 회절 분석을 통하여 분석하였고, 그 결과는 도 10에 나타내었다.
- [0125] 도 10에 나타난 바와 같이 실시예 9에 의해 합성된 메조 세공 실리카 SBA-15의 피크가 이미 알려져 있는 SBA-15의 피크와 동일하게 분포하는 것을 알 수 있었다. 이를 통하여 본 발명의 실시예 9에 의해 SBA-15가 성공적으로 합성되었음을 알 수 있었다.
- [0126] <실험예 11>
- [0127] 메조 세공 실리카 SBA-15의 주사전자현미경 분석
- [0128] 본 발명의 실시예 9에 의해 합성된 메조 세공 실리카 SBA-15를 주사전자현미경을 통하여 분석하였고, 그 결과는 도 11에 나타내었다.
- [0129] 도 11에 나타난 바와 같이 실시예 9에 의해 합성된 SBA-15는 메조 세공을 가지는 것을 알 수 있었으며, 이를 통하여 본 발명의 실시예 9에 의해 SBA-15가 성공적으로 합성되었음을 알 수 있었다.

- [0130] <실험예 12>
- [0131] PEI가 함침된 메조 세공 실리카 SBA-15의 흡착 반복 분석
- [0132] 본 발명의 실시예 10에 의해 합성된 PEI가 함침된 메조 세공 실리카 SBA-15 10g을 알루미늄 로드(rod)에 넣고 TGA (Thermal gravimetry analyzer, SCINCO thermal gravimeter S-1000)를 이용하여 CO₂흡착 탈착 반복 실험을 실행 하였다. 이때 고순도의 질소를 사용하여 100도에서 1시간동안 처리한 후 고순도의 질소하에 15% CO₂를 흘려 주었고 전체 기체의 유동속도는 30 mL/min으로 조정하였다. 상기 분석의 결과는 도 12에 나타내었다.

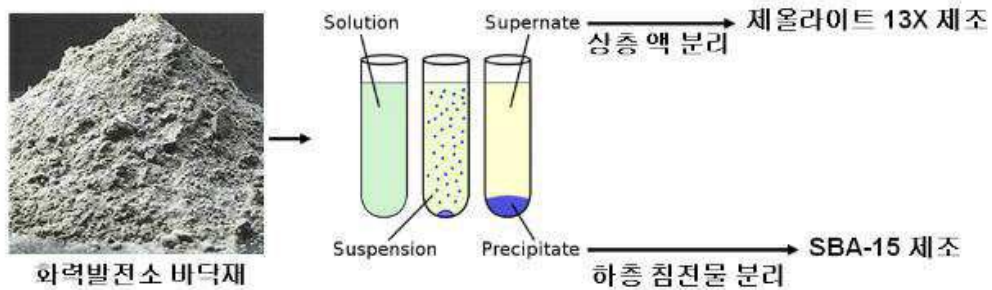
- [0133] 도 12에 나타난 바와 같이 실시예 10에 의해 합성된 PEI가 함침된 메조 세공 실리카 SBA-15는 143(mg CO₂/g 흡착제)의 이산화탄소 흡착능을 가지는 것을 확인할 수 있었다. 또한 흡탈착 실험을 10회 실시하는 동안 흡착능의 변화가 거의 없음을 확인할 수 있었다.

도면

도면1



도면2



도면3

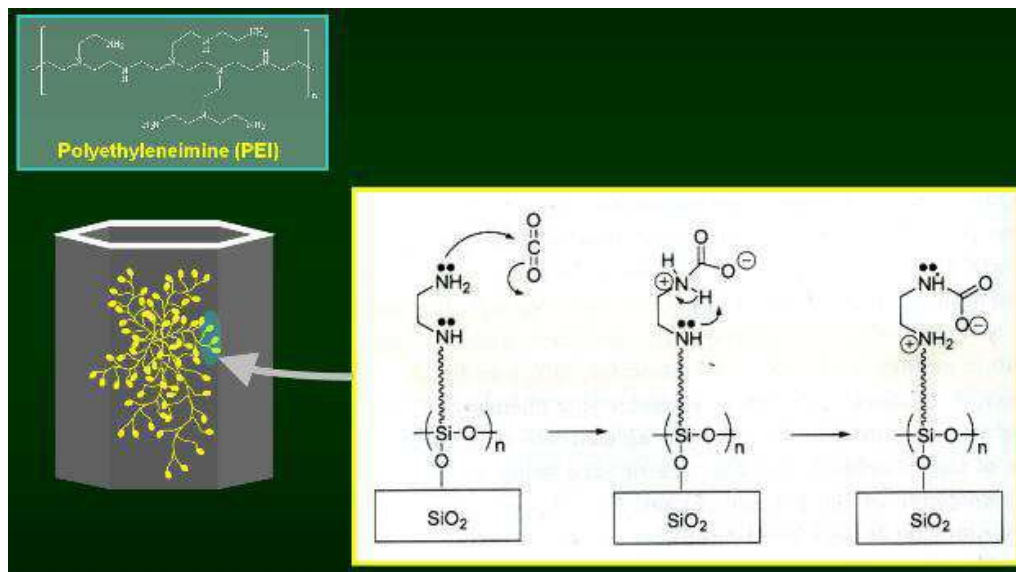


비교예 4

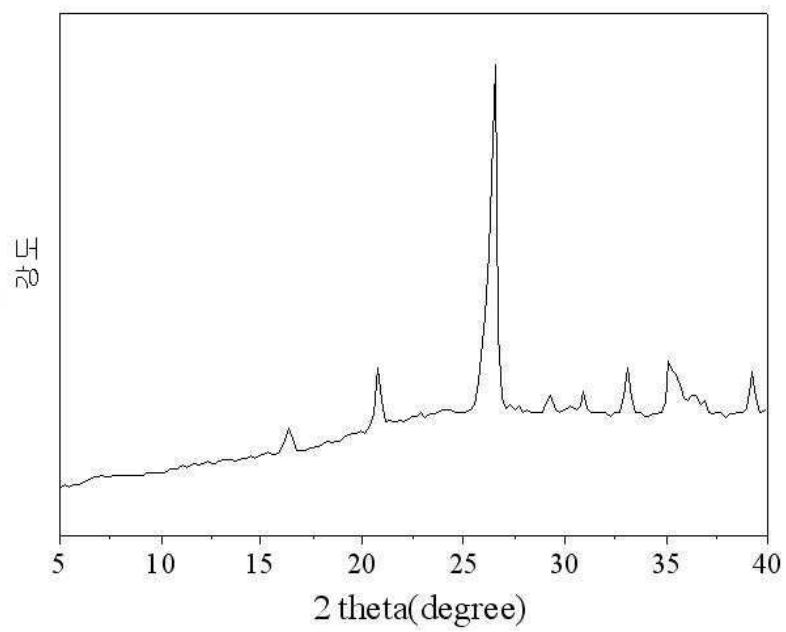


실시예 8

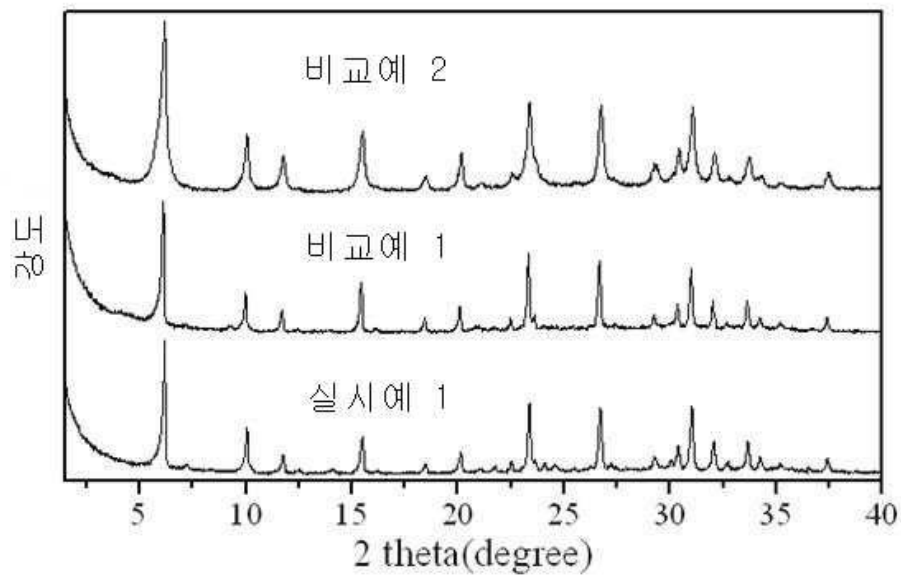
도면4



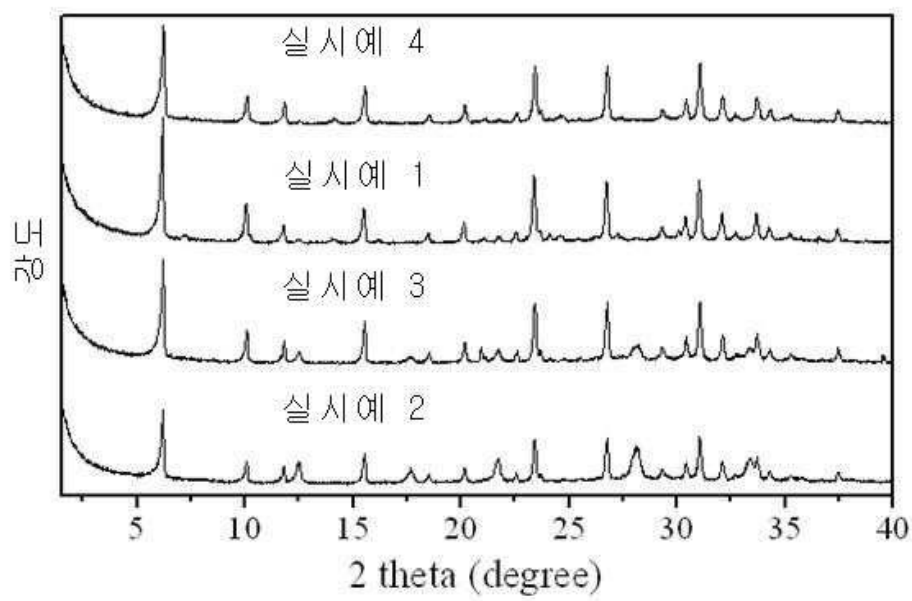
도면5



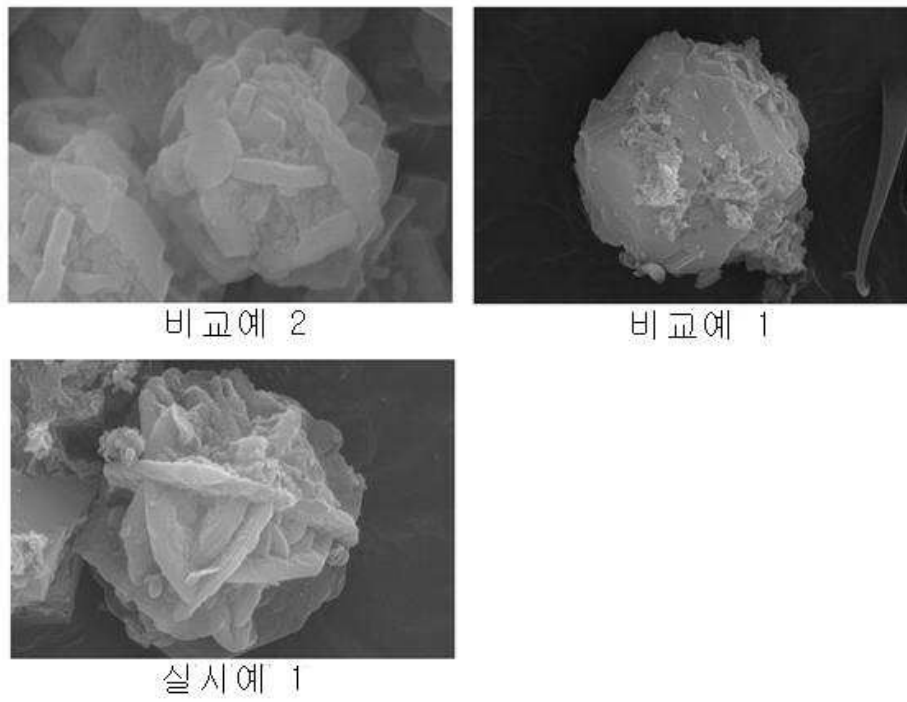
도면6



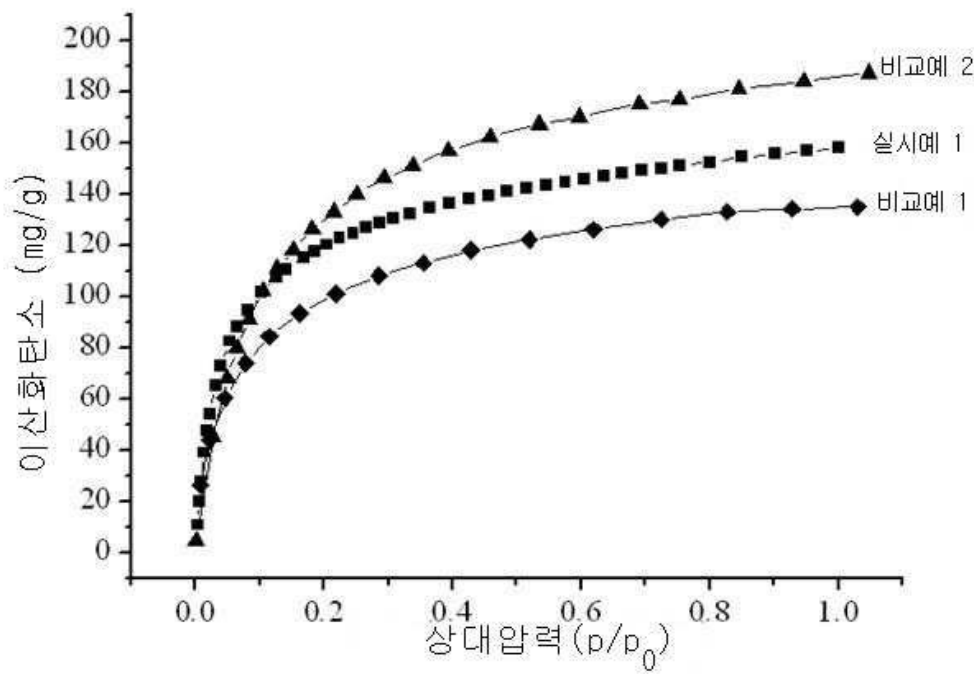
도면7



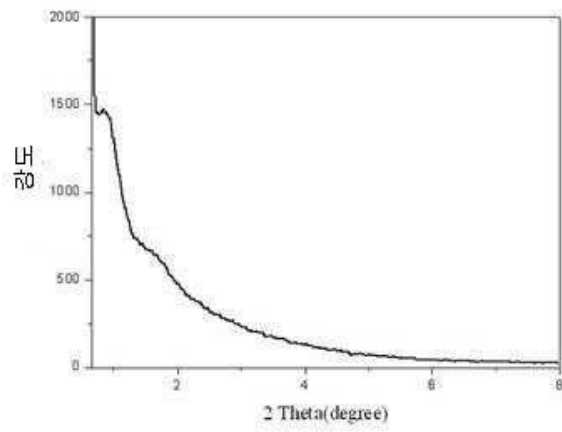
도면8



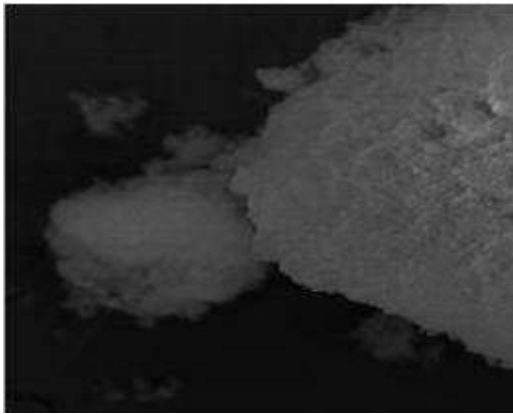
도면9



도면10



도면11



도면12

